Ueber organische Siliciumverbindungen.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

am Sonnabend, den 25. März 1905, mittags 12 $^1/_2$ Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Fritz Taurke,

Assistent am chemischen Institut der Universität.

Opponenten:

Referendar **Otto Moser,**

cand. chem. **Georg Klose.**

Breslau

Buchdruckerei H. Fleischmann

1905

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Universität Breslau

Referent Professor Dr. **Gadamer.**

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543101_0156

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1903, Wintersemester 1903/04 und im Sommersemester 1904 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für die Anregung zu dieser Arbeit und für das mir stets entgegengebrachte rege Interesse und ausserordentliche Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn

Privatdozenten Dr. W. Herz

danke ich für manche Anregung und Förderung, die ich während meiner Studienzeit von ihm erhielt.

Ich gestatte mir ferner, den Herren

Prof. Dr. C. Hintze

und

Prof. Dr. F. Frech

für ihre gütige Anteilnahme am Fortgang meiner Studien und die wohlwollende Förderung derselben herzlichen Dank zu sagen.

Zugleich versichere ich den Herren

Dr. G. Baumann

und

Dr. J. Wysogórski,

dass ihr jederzeit betätigtes Interesse und ihre Liebenswürdigkeit mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben werden.

Theoretischer Teil.

Bibliographie der organoiden und organischen Siliciumverbindungen.

In der folgenden Arbeit wird eine Uebersicht über die bisher dargestellten organoiden und organischen Siliciumverbindungen und ihre Litteratur bis zum 1. II. 1905 gegeben.

Unter „organoiden“ Siliciumverbindungen sind solche verstanden, die zwar keinen Kohlenstoff enthalten, aber durch ihre eigentümliche Konstitution auffallende Analogien mit Kohlenstoffverbindungen zeigen.

Aus dieser Definition geht schon hervor, dass die Grenze zwischen anorganischen und organoiden Verbindungen des Siliciums sehr willkürlich sein muss, ebenso wie ja auch zwischen anorganischen und organischen Kohlenstoffverbindungen keine feste Grenze zu ziehen ist. Massgebend waren hier Gründe praktischer Art. So werden z. B. die Siliciumhalogene hier vollständig angeführt, da das Siliciumchloroform hier besprochen werden muss und sie ferner als Ausgangsmaterialien schon Verbindungen von grosser Bedeutung sind. Aus ähnlichen Gründen sind der Siliciumwasserstoff u. a. aufgenommen worden.

Die Einteilung entspricht im allgemeinen der in der organischen Chemie üblichen und ist auch ohne Erläuterung aus der folgenden Uebersicht ersichtlich.

Unter „organischen“ Siliciumverbindungen sind diejenigen verstanden, die organische, also kohlenstoffhaltige

Reste enthalten. Eine analoge Einteilung, wie bei den Kohlenstoffverbindungen empfiehlt sich hier nicht, da viel Zusammengehöriges auseinandergerissen werden müsste. Vielmehr sind die Verbindungen nach der Art der Bindung des Siliciums an den organischen Rest eingeteilt als Verbindungen mit

1. Si-O-Bindung
2. Si-C-Bindung
3. Si-N-Bindung

und 4. additionelle Siliciumverbindungen; zumal mit der Art der Bindung wesentliche Eigenschaften verknüpft sind. Von den genannten Gruppen schliesst jede die folgenden aus, aber nicht umgekehrt, sodass z. B. in der ersten Gruppe nur Verbindungen mit Si-O-Bindung des organischen Restes zu finden sind, in der zweiten solche mit reiner Si-C- aber auch solche mit gleichzeitiger Si-C- und Si-O-Bindung; in der dritten ausser solchen mit reiner Si-N-Bindung eventuell auch solche mit gleichzeitiger Si-N-,Si-C- und Si-O-Bindung, u. s. w.

Als Material der Zusammenstellung wurden Liebigs Annalen, die Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft und das chemische Centralblatt benützt, andere Zeitschriften nur, soweit sich in den genannten Hinweise auf sie vorfanden.

Zur Controlle wurde Dammers Handbuch der anorg. Chemie und Ladenburgs Handwörterbuch zugezogen.

Abkürzungen.

A.	Liebigs Annalen der Chemie u. Pharmacie.
A. Suppl.	Supplement zu Liebigs Annalen.
A. ch.	Annales de chemie et de physique.
Am.	American chemical Journal.
B.	Berichte der deutschen chemischen Gesellchaft.
B. J.	Berzelius Jahresberichte.
C.	Chemisches Centralblatt.
Ch. N.	Chemical News.
Ch. Z.	Chemiker Zeitung.
C. r.	Comptes rendus des séances de l'académie des sciences.
D.	Dinglers polytechnisches Journal.
G.	Gazetta chimica italiana.
Gm.	Gmelin-Kraut, Handbuch d. org. Chemie.
J.	Jahresbericht für die Fortschritte der Chemie.
J. Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society.
J. pr.	Journal für Chemie.
J. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society of London.
M.	Monatshefte für Chemie.
P. A.	Poggendorffs Annalen der Physik u. Chemie.
Phil. Trans.	Philosophical Transactions of the Royal Soc. of London.
Proc. R. Soc.	Proceedings of the Royal Soc. of London.

anal.	analog.
B.	Bildung.
D.	Darstellung.
ibid.	ibidem.
Smp.	Schmelzpunkt.
Sp.	Siedepunkt.
w. o.	wie oben.

Einteilung

der organoiden und organischen Siliciumverbindungen.

A. Organoide Siliciumverbindungen.

I. Siliciumwasserstoffe.
II. Halogenverbindungen der Siliciumwasserstoffe.
1. Gesättigte.
a. Methanreihe.
α. Chloride.
β. Bromide.
γ. Jodide.
δ. Fluoride.
b. Aethanreihe.
c. Propanreihe.
2. Ungesättigte.
3. Anhang: Oxychloride.
III. Silicium-Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindungen.
IV. Silicium-Schwefel-Verbindungen.
V. Silicium-Stickstoff-Verbindungen.
VI. Additionelle Verbindungen.

B. Organische Siliciumverbindungen.

I. Verbindungen mit Si-O = Bindung.
1. Aliphatische Verbindungen.
a. Methylester und Derivate.
b. Aethylester und Derivate.

c. Höhere Ester und Derivate.
d. Säureverbindungen.

2. Aromatische Verbindungen.

II. Verbindungen mit Si-C = Bindung.

1. Aliphatische Verbindungen.
a. SiR_4-Gruppe.
b. $SiR_{4-n}X_n$ - Gruppe.
α. $Si(CH_3)_{4-n}X_n$ - Gruppe.
β. $Si(C_2H_5)_{4-n}X_n$ - Gruppe.
α′. $Si(C_2H_5)_3 \cdot X$ - Gruppe.
β′. $Si(C_2H_5)_2 \cdot X_2$ - Gruppe.
γ′. $SiC_2H_5 \cdot X_3$ - Gruppe.
γ. $Si(C_3H_7)_{4-n}X_n$ - Gruppe.

2. Aromatische Verbindungen.
a. SiR_4-Gruppe.
b. SiR_3X-Gruppe.
c. SiR_2X_2-Gruppe.
d. $SiRX_3$-Gruppe.

3. Anhang[1]): Verbindungen mit Ketonen.

III. Verbindungen mit Si-N = Bindung.

1. Aliphatische Verbindungen.
2. Aromatische Verbindungen.

IV. Additionelle Siliciumverbindungen.

---

[1]) Die Ketonverbindungen von Dilthey u. s. w. sind hier als Anhang aufgeführt, weil die Art der Bindung noch nicht ganz fest steht.

A. Organoide Verbindungen.

I. Siliciumwasserstoffe.

SiH_4 *Siliciumwasserstoff, Siliciummethan*, Gas;

B. Bei der Elektrolyse aus einem Si-haltigen Aluminiumpol: Buff und Wöhler, A. 103, 218; J. 1857, 166; aus Siliciummetallen und HCl: Wöhler, A. 106, 56; Wöhler und Martius, A. 107, 112; Geuther, J. pr. 94, 424; J. 1865, 187; Wöhler, A. 137, 369; J. 1866, 191; Warren, Ch. N. 58, 215; C. 88, 1525; B. 22. R. 54;

bei der trocknen Zersetzung von Siliciumameisensäureanhydrid: Buff und Wöhler, A. 104, 101;

aus den Elementen: Dufour, C. r. 138, 1040; C. 04 I, 1472.

D. Aus $SiMg_2$ und HCl: Wöhler, A. 107, 112; Geuther, J. pr. 95, 427; Mermet, Bll. 46, 306; C. 87, 380; Gattermann, B. 22, 186.

Reindarstellung aus $SiH.(OC_2H_5)_3$: Friedel und Ladenburg, A. 143, 126; C. r. 64, 359; A. ch. [4] 23, 437; J. 1867, 201; C. 67, 580.

Physikalische Eigenschaften: w. o.; Verdichtung und Verbrennungswärme: Ogier, J. 1879, 71; C. r. 88, 236, 911; C. 79, 214, 418; B. 12, 668, 1709.

Chemische Eigenschaften: Zersetzung durch Wärme: Buff und Wöhler, A. 103, 222; Ogier, J. 1879, 231; C. r. 89, 1068;

Einwirkung auf gelöste Metallsalze: Wöhler, A. 107, 116; Buchner, B. 18. R. 317; J. 1885, 458; Ch. Z. 9, 484;

J, Br, PCl_5, PCl_3, $SbCl_5$, $SnCl_4$:
Mahn, J. 1869, 248;
Zerlegung in H-ärmere Verbindungen: Ogier, J. 1879, 231; C. r. 89, 1068; C. 80, 66;
Zersetzung durch Induktionsfunken: Friedel, B. 2,16.

Si_2H_6 *Siliciumhexahydrür, Siliciumäthan;* Gas.
Aus Siliciummagnesium und HCl: Moissan und Smiles, C. r. 134, 569, 1549; Bll. 27, 1190; A. ch. [7] 27, 5; C. 02, I, 845; II, 334, 882:
aus Si_2Li_6 und HCl: Moissan, C. r. 135, 1284; C. 03. I. 312.

Si_2H_2 *Siliciumacetylen.* fest.
Aus $CaSi_2$ und Säuren: Bradley, Ch. N. 82, 149; C. 00. II. 890.

II. Halogenverbindungen der Siliciumwasserstoffe.

1. Gesättigte Verbindungen.

a. Methanreihe.

α. Chloride.

$SiCl_4$ *Siliciumtetrachlorid.* Sp. 57,5°.
B. Aus den Elementen: Berzelius, P. A. 1, 219; Wöhler, A. 97, 270: Troost und Hautefeuille, Bll. 35, 360; C. 81, 436; Gattermann, B. 22, 188;
aus Si u. HCl: siehe Siliciumchloroformdarstellung;
aus SiO_2, C u. Cl: Oerstedt, B. J. 6, 120; P. A. 5, 132; Ebelmen, A. ch. [3] 16, 129; A. 57, 332; Faure, B. 21. R. 706; C. r. 107, 339; Weber, P. A. 112, 619; Troost und Hautefeuille, Bll. [2] 35, 360; J. 1881, 202;
aus SiO_2 u. HCl: Deville, A. ch. [3] 43, 23; Friedel und Ladenburg, A. 143, 119;
aus SiO_2 u. BCl_3: Troost und Hautefeuille, A. ch. [5] 7, 476; B. 76, 435;

aus SiO_2 u. PCl_5: Daubrée, J. 1851, 343; A. 80, 222; J. pr. 53, 123; Weber, P. A. 107, 375; 112, 619;

aus $SiHCl_3$: Wöhler und Buff, A. 104, 96; Friedel und Ladenburg, A. 143, 121; Troost und Hautefeuille, C. r. 74, 111;

aus Legierungen: Warren, Ch. N. 60, 158; 66, 113; C. 89. II. 843; C. 92, 568; B. 22. R. 657; B. 26. R. 85;

aus SiO_2 u. S_2Cl_2: Matignon und Bourion, C. r. 138, 631; C. 04. I. 1056;

aus Siliciumtetraanilid u. HCl: Reynolds, J. Chem. Soc. 55, 478; Ch. N. 59, 296; C. 89. I. 130;

aus Si_2Cl_6 u. Cl: Troost und Hautefeuille, A. ch. [5] 7, 456;

D. Aus SiO_2, C u. Cl: Oerstedt, P. A. 5, 132; B. J. 6, 120;

aus Si u. Cl: Gattermann, B. 22, 188; Gattermann und Weinling, B. 27, 1943; C. 94. II. 359; Gattermann und Ellery, B. 32. I. 1114; C. 99. I. 1157;

aus Si, SiO_2, Al_2O_3 u. Cl: Vigouroux, C. r. 129, 334; C. 99. II. 553;

aus Legierungen: Warren, w. o.

Physikalische Eigenschaften: Allgemeine: Pierre, J. 1847/48, 63; A. ch. [3] 15, 325; Regnault, J. 1863, 70; Hagen, P. A. 131, 123; Thorpe, J. chem. Soc. 37, 327;

Dampfspannung: Regnault, w. o.,

Spec. Gew: Pierre, w. o.; Köster, B. J. 6, 120; Hagen, w. o. und J. 1867, 100; Mendelejeff, J. 1860, 7; C. r. 51, 97; Thorpe, w. o. und J. 1880, 20;

Ausdehnungskoefficient: Thorpe, w. o. und Proc. R. Soc. 1876, 24, 283; B. 9, 509; Pierre, A. ch. [3] 20, 1, 1847; A. 64, 168;

Spec. Wärme: Regnault, A. ch. [3] 9, 349; A. 52, 172; 88, 186; Ogier, C. r. 88, 972; C. 79, 421; Buff, A. 115, 307;

Bildungswärme: Troost und Hautefeuille, C. r. 70, 252; C. 70, 145;

Lösungswärme: Thomsen, B. 6, 711.

Verhalten gegen Druck und Temp.: Troost und Hautefeuille, B. 9, 1444, 1937.

Chemische Eigenschaften: Einwirkung von Wärme: Friedel und Ladenburg, B. 1, 86;

H: Friedel und Ladenburg, C. r. 68, 921; A. 203, 244; Pape, Dissert. Kiel. 1882, 10;

K: Berzelius, P. A. 1, 219; Oerstedt, B. J. 6, 120;

Na: Deville, A. ch. [3] 49, 73; Friedel und Crafts, A. 136, 204;

Cu: Pape, w. o.;

Ag: Friedel und Ladenburg, C. r. 68, 921; A. 203, 244;

Fe: Pape, w. o.;

Mg: Schmidt, Dissert. Tübingen. 1891, 42; Rauter, A. 270, 244; B. 25, I, 718;

Zn: Friedel und Ladenburg, Bll. [2] 12, 92; A. 203, 244; Rauter, w. o.; Beketoff, A. 110, 374; Friedel und Crafts, A. 136, 204;

Al: Deville, C. r. 42, 50; Friedel und Roux, C. r. 100, 1193; Rauter, w. o.;

Si: Troost und Hautefeuille, A. ch. [5] 7, 456; A. 162, 294; Hautefeuille und Perry, C. r. 100, 1220;

Be u. S: Rauter, w. o.;

O: Troost uud Hautefeuille, Bll [2] 35, 360; A. ch. [5] 7, 456; B. 5, 215; Friedel und Ladenburg, A. 147, 361;

N: Friedel und Ladenburg, ibid.,

H_2O: Berthelot, A. ch. [5] 15, 213. Langlois und Comaille, A. ch. [3] 52, 332; Daubrée, C. r. 29, 229;

Cu_2O, CuO, Ag_2O, BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, CdO, HgO, B_2O_3, Al_2O_3; Te_2O, CO, CO_2, TiO_2, ZrO_2, PbO, PbO_2, P_2O_5, As_2O_3, Sb_2O_3, Sb_2O_5, Bi_2O_3, Bi_2O_5, Cr_2O_3, CrO_3, MoO_2, MoO_3, WO_3, UrO_3, Mn_2O_3, MnO_2, Fe_2O_3, Co_2O_3, Ni_2O_3: Rauter, A. 270, 244; B. 25. I. 718; ferner z. T. Daubrée, C. r. 39, 135;

Al_2O_3, CrO_2, TiO_2: Troost und Hautefeuille, C. r. 75, 1820; C. 73, 162; B. 6, 34;

PbO, P_2O_5: Friedel und Ladenburg, C. r. 66, 542;

NO_2: Harold, J. Am. Soc. 20, 19;

N_2O_3, $NOCl$: Weber, P. A. 118, 478;

SO_3: Gustavson, B. 5, 332; 6, 11;

$SO_2.OH.Cl$: Clausnitzer, A. 196, 269; B. 11, 2012. Serullas, Gm. 6. Aufl. II. 1, 763;

Silikate: Friedel und Ladenburg, A. 147, 360; Troost und Hautefeuille, C. r. 73, 568; 75, 1820;

$Na_2B_4O_7$, Na_2CO_3, KNO_2, KNO_3, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$, Na_2SO_3, $KMnO_4$, $KClO_3$: Rauter, w. o.;

Na_2S, K_xS, HgS, CS_2, As_2S_3, Sb_2S_5, S_2Cl_2, KBr, KJ und Flussspath: Rauter, w. o.;

$AuCl_3$: Lindet, C. r. 101, 1492;

PCl_3, PCl_5, SCl: Harold, J. Am. Soc. 20, 14;

HCl: Friedel und Ladenburg, C. r. 66, 542; Pape, Dissert. Kiel. 1882, 12;

HBr: Besson, C. r. 112, 788; C. 91. I. 959; B. 24. R. 549;

HJ: Hautefeuille, B. J. 1867, 173; Besson, C. r. 112, 611, 1314; C. 91. I. 780, II. 246; B. 24. R. 549; 592;

H_2S: Pierre, A. ch. [3.] 24, 288; A. 64, 259; Friedel und Ladenburg, C. r. 64, 1295; J. 1867, 54; A. 145, 179; C. 67, 574, 795; Bll. 1867, 472; Blix und Wirbelauer, B. 36, 4220; C. 04. I. 248;

H_2Se: Uelsmann, Gm. 6. Aufl. II. 1, 767:

H_3P: Besson, C. r. 110, 240; C. 91. I. 537;

H_3N: ibid. ferner: Persoz, A. ch. [2.] 44, 319; Schützenberger, C. r. 89, 644; Harden, J. Chem. Soc. 51, 40; Gattermann, B. 22, 194;

Methylalkohol: Ebelmen, A. ch. [3.] 16, 144; A. 52, 324; 57, 331; Friedel und Crafts, A. ch. [4.] 9, 12; A. 136, 207; Bll. 1863, 174, 238; C. r. 63, 780, 817; C. 67, 68; Ladenburg, A. 173, 144; C. 73, 659;

Aethylalkohol: ibid., ferner Friedel und Ladenburg, C. r. 66, 816; C. 68, 567;

Propylalkohol: Cahours, B. 6, 821; C. r. 76, 1383; C. 73, 482;

Isobutylalkohol: Cahours, B. 6, 1555; C. r. 77, 1406; C. 74, 21;

Isoamylalkohol: Ebelmen, w. o.;

Essigsäure u. Essigsäureanhydrid: Friedel u. Ladenburg, A. 145, 175;

Essigester: Ladenburg, B. 3, 305; C. 70, 274;

Buttersäure, Essigsäureanhydrid, Bleiformiat, Kaliumacetat, Buttersäureaethylat, Aethylaether, Paraldehyd: Rauter, A. 270, 260;

Aceton: Rauter, ibid.; Norton u. Westenhoff, Am. 10, 209; B. 21. R. 570;

Acetessigester: Rosenheim, Löwenstamm u. Singer, B. 36, 1833. C. 03. II. 192;

Acetylaceton: dieselben, ferner Dilthey, B. 36, 923; C. 03. I. 1024;

Blausäure, Aceto-, Propio-, Succino-, Mandelsäure-, Milchsäurenitril, Chlorcyan, Acetamid: Harold, J. Am. Soc. 20, 19;

Thiocarbamid: Reynolds, Ch. N. 55, 43; C. 87, 213;

Rhodanblei: Miquel, Bll. [2.] 25, 501; B. 9, 852;

Aethylamin, Diaethylamin, Dibutylamin: Lengfeld, Am. 21, 231; C. 99. II. 173;

Quecksilbermethyl, Zinkmethyl, Zinkaethyl: Friedel und Crafts, A. ch. [4.] 19, 359; A. 136, 203;

127, 30; C. r. 90, 970; C. 63, 822; 65, 780; 70, 228;

Zinkpropyl: Pape, A. 222, 370; B. 14. II. 1872; C. 81, 283; 84, 309.

Bromaethyl u. Natrium: Kipping und Lloyd, J. Chem. Soc. 79, 449; C. 01. I. 999; Proc. Chem. Soc. 15, 174. C. 99. II. 237;

Bromaethyl u. Magnesium. Kipping, Proc. Chem. Soc. 20, 15; C. 04. I. 636;

Benzol: Reynolds, J. Chem. Soc. 55, 414;

Phenol, p-Kresol: Martini und Weber, B. 16, 1252;

Phenol, Kresole, Xylole, Isobutylphenol, Isoamylphenol, Thymol, Carvacrol, Menthol, α- u. β-Naphtol: Hertkorn, B. 18, 1679;

Benzylalkohol: Stokes, Am. 14, 547; C. 93. I. 23; B. 26. R. 189;

Phtalsäureanhydrid: Rauter, A. 270, 260;

Triphenylcarbinol: Dilthey, B. 36, 923; C. 03. I. 1024;

Benzoylaceton, Dibenzoylmethan: Dilthey, ibid. ferner: B. 36, 1595, 3207; C. 03. II. 30, 1058;

Benzophenon: Rauter, A. 270, 260;

Benzamid u. andre Amide: Harold, J. Am. Soc. 20, 19;

Benzonitril, Tolunitril: ibid.

Phenylhydrazin: Michaelis und Orter, A. 270, 139;

Diphenylamin: Harden, J. Chem. Soc. 51, 40;

Anilin, o-Toluidin, Isoxylidin, β-Naphtylamin, Pyridin, Chinolin: Harden, J. Chem. Soc. 51, 40; Ch. N. 54, 258; C. 87, 113;

Anilin, p-Toluidin, o-Toluidin, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin: Reynolds, J. Chem. Soc. 55, 474; Proc. Chem. Soc. 45, 39; Chem. N. 58, 272; 59, 296; C. 89, I. 43; II. 130;

Aethylanilin, Diaethylanilin, Diphenylamin: Reynolds, J. Chem. Soc. 1892, I. 453; Chem. N. 65, 214; C. 92. I. 888;

Quecksilberphenyl, Quecksilber-p-tolyl: Ladenburg, B. 7, 389; A. 173, 154; B. 6, 379; C. 73, 505, 74, 312;

Chlorbenzol, m-Bromtoluol, p-Bromtoluol, Benzylchlorid u. Natrium: Polis, B. 18, 1540. 19, 1015. (Chlorbenzol s. auch Michaelis, B. 22, 241;)

p-Bromdimethylanilin: Combes, C. r. 122, 622; B. 29, R. 351; C. 96, I. 843;

Phosphenylchlorid: Köhler, B. 13, 1626.

$SiHCl_3$ *Siliciumchloroform* Sp. 35—37°.

B. u. D: Aus cryst. Silicium u. HCl: Buff und Wöhler, J. 1857, 158; A. 104, 94; C. 57, 775; Friedel und Ladenburg, J. 67, 199; C. r. 64, 359; Bll. [2] 7, 322; A. 143, 118; C. 67, 577;

aus amorphen Silicium und HCl: Gattermann, B. 22, I. 190; Gattermann und Weinling, B. 27, 1943; C. 94, II. 359;

aus Ferrosilicium u. HCl: Warren, B. 22. R. 657; 26, R. 85; Chem. N. 60, 158; 66, 113;

aus Kupfersilicid (Bll. [3] 7, 242) und HCl: Combes, C. r. 122, 531; C. 96, I. 803; B. 29, R. 289;

Physikalische Eigenschaften: ibid.

Chemische Eigenschaften: Einwirkung von Wasser: Buff und Wöhler, Friedel und Ladenburg, w. o.

Wärme, O, Al, H_2O, PH_3: Besson, C. r. 112, 530; C. 91, I. 742; B. 24, R. 293.

Alkohol u. Aether: Buff und Wöhler, w. o.

Alkohol, Na, Halogene: Friedel und Ladenburg, w. o.

HJ: Besson, B. 24, R. 348; C. r. 112, 611; C. 91, I, 780;

$SbFl_3$, $AsFl_3$, $SnFl_4$, $TiFl_4$: Ruff und Albert, B. 38, 53;

Zinkpropyl: Pape, B. 14, 1873; A. 222, 354; C. 84, 309;

Anilin: Combes, C. r. 122, 531; C. 96, I. 803; B. 29, R. 289.

p-Bromdimethylanilin: Combes, C. r. 122, 622; C. 96, I. 843; B. 29, R. 351;

$SiCl_3Br$ *Siliciummonobromtrichlorid.* Sp. 80°.

Aus $SiHCl_3$ u. Brom: Friedel und Ladenburg, J. 1867, 554; A. 145, 187;

aus $SiSH.Cl_3$ u. Brom: dieselb. C. r. 64, 1295. Bll. 1867, 472; C. 67, 574, 795;

aus $SiCl_4$ u. HBr: Besson, C. r. 112, 788; B. 24, R. 549; C. 91, I. 959.

$SiCl_2Br_2$ *Siliciumbromdichlorid.* Sp. 100°.

Aus $SiCl_4$ u. HBr: Besson, w. o.

$SiClBr_3$ *Siliciumtribrommonochlorid.* Sp. 140—144°. (?)
Sp. 126—128°. (?)

Aus $SiCl_4$ u. HBr: Besson, w. o.

aus SiO_2, C, Cl, Br: Reynolds, J. 1887, 450. B. 20, II. 502; J. Chem. Soc. 1887, 590; Chem. N. 55, 223; C. 87, 687.

$SiCl_3J$ *Siliciummonojodtrichlorid.* Sp. 113—114°.

Aus $SiHCl_3$ u. HJ, Si u. JCl, $SiCl_4$ u. HJ: Besson, C. r. 112, 611, 1314; C. 24, R. 348, 592; C. 91, I. 780, II. 246;

$SiCl_2J_2$ *Siliciumdijoddichlorid.* Sp. 172°.

ibid.

$SiClJ_3$ *Siliciumtrijodmonochlorid.* Sp. 234—237°.

ibid.

β. Bromide.

$SiBr_4$ *Siliciumtetrabromid.* Sp. 153—154°.

B. u. D. Aus den Elementen: Gattermann, B. 22, 189;

aus SiO_2, C u. Br: Serullas, P. A. 24, 341;

aus $SiCl_4$ u. CBr_4: Gustavson, J. 1874, 48;

Physikalische Eigenschaften: ibid. Pierre, A. 64, 171;

Chemische Eigenschaften: Einwirkung von Luft: Pierre, w. o.

H_2O, H_2SO_4, K: Serullas, w. o.

PbO: Friedel und Ladenburg, A. 147, 362;

NH_3, PH_3: Besson. C. r. 110, 240; B. 23, R. 170; C. 90, I. 573;

J, HJ: Besson, C. r. 112, 1447; B. 24, R. 694; C. 91, II. 246;

H_2S: Blix und Wirbelauer, B. 36, 4218; C. 04. I. 248; Anilin, Thiocarbamid-, Allyl-, Phenyl-, Diphenylcarbamid: Reynolds, J. 1887, II. 1916. J. Chem. Soc. 1887, 202; 1888, 853; Proc. R. Soc. 45, 37; B. 20, R. 318; 22, R. 228; C. 87, 213;

Dibenzoylmethan: Dilthey, B. 36, 3207; C. 03, II. 1058.

$SiHBr$ *Siliciumbromoform*: Sp. 115—117° oder 109—111°.

B. u. D. Aus Si u. HBr: Buff und Wöhler, J. 1857, 169; A. 104, 99; C. 57, 775; Gattermann, B. 22, 193; Besson, B. 24, R. 293; C. r. 112, 530; C. 91, I. 742; aus Kupfersilicid u. HBr: Combes, C. r. 122, 531; C. 96, I. 803; B. 29, R. 289.

Physikalische Eigenschaften: ibid.

Chemische Eigenschaften: Einwirkung von Wasser: Gattermann, w. o.

PH_3: Besson, w. o.

J: Besson, C. r. 112, 1447; B. 24, R. 694. C. 91, II. 246.

$SiBr_3J$. *Siliciummonojodtribromid*. Sp. 200° oder 192°.

Aus SiJ_4 u. Br: Friedel, B. 2, 60;

aus $SiHBr_3$ u. J, $SiBr_4$ u. J, $SiBr_4$ u. HJ, Si u. JBr: Besson, w. o. Einwirkung von NH_3. ibid.

$SiBr_2J_2$ *Siliciumdijoddibromid*. Smp. 38°. Sp. 230—231°. ibid.

$SiBrJ_3$ *Siliciumtrijodmonobromid*. Smp. 53°. Sp. 255°. ibid.

γ. Jodide.

SiJ_4 *Siliciumtetrajodid*. Smp. 120,5°. Sp. 290°.

B. u. D. Aus Si u. J: Friedel, J. 1868, 210; C. r. 67, 98; A. 149, 96; B. 2, 60; C. 68, 670; Friedel u. Ladenburg, B. 13, 925; Gattermann, B. 22, 190;

Physikalische Eigenschaften, Einwirkung von Br, Wasser und Alkohol: Friedel, w. o.

Aether: Friedel, B. 5, 327;

$SiHJ_3$ *Siliciumjodoform*. Sp. 220°.

B. u. D. Aus Si u. HJ: Buff u. Wöhler, J. 1857, 169; A. 104, 94; C. 57, 775; Friedel, J. 1868, 210; C. r. 67, 98;

A. 149, 96; C. 68, 670; B. 2, 60; Mahn, J. 1869, 248; Jen. Zeitschr. 5, 163.

8. Fluoride.

$SiFl_4$ *Siliciumtetrafluorid.* Gas.

B. Aus SiO_2 od. Silikaten mit HFl oder Fluormetall: aus Flussspath, Thon u. Kohle: Hofmann, Braunschweiger Ber. 1875, I. 316;
aus Fluorbor im Porzellanrohre: Troost und Hautefeuille, J. 1871, 268; C. r. 43, 443;
aus Kieselflusssäure: Baur, B. 36, IV. 4209;
aus Si u. AgFl: Gove, B. 5, 224;
durch Elektrolyse: Simon, C. 02, II, 82.

D. Aus Sand, Flussspath u. H_2SO_4: Stolba, J. 1870, 296; C. 70, 606; D. 197, 336.

Physikalische Eigenschaften: Faraday, A. 56, 152; Olszewsky, M. 5, 127; Davy, Phil. Trans. 1812, 352; Seguin, C. r. 54, 933; J. 1862, 33.

Chemische Eigenschaften. Einwirkung von Wärme: Berthelot, B. 9, 1032; Seguin, w. o.; A. W. Hofmann, J. 1860, 31; A. 113, 149; Troost und Hautefeuille, J. 1871, 268; C. r. 44, 443.

Induktionsfunken, Al u. Si: Troost und Hautefeuille, ibid.

K, Na, Al, Fe: Gay-Lussac u. Tenard, A. ch. 69, 204; Berzelius, B. J. 4, 90; P. A. 1, 169; Deville, A. ch. [3.] 49, 770;

C, P, S, Zn: Davy, Phil. Trans. 1812, 352. A. 20, 160.

Mg: Warren, C. 22. R. 54. Ch. N. 58, 250;

H_2O: Berzelius, w. o.; Schiff, A. Suppl. 4, 1, 27. C. 66, 129; van Bemelen, Recueil d. travaux chim. d. Pays-Bas, 7, 19; C. 88, 1255;

Metalloxyde: Davy, Troost und Hautefeuille, w. o.

Alkalische Erden, Schwermetalloxyde: Dumas, Gm. II. 1, 770;

Glas: Rose, P. A. 80, 406; J. 1850, 594;

Alkalikarbonate u. -Borate, Borsäure: Berzelius, w. o.

$CaCl_2$, $KClO_3$: Davy, w. o.

Aluminiumsilikate: Reich, M. 17, 149; B. 29, R. 485;

H_2S: Schiff und Becchi, A. Suppl. 4, 33;

HFl: Kessler, J. 1880, 280; C. r. 90, 1285;

NO, NO_2, N_2O_3, HNO_3: Kuhlmann, A. 39, 319; A. ch. 77, 116;

NH_3, $(NH_4)_2CO_3$: Davy, w. o.

PH_3: Besson, B. 23, R. 142; C. r. 110, 80; C. 90, I, 417; Fremy, A. ch. [3] 47, 17;

Alkohol: Knop, J. 1858, 146; C. 58, 388; J. pr. 74, 41. Knop und Wolf, J. 1861, 207; C. 61, 899;

Natriumaethylat: Klippert, B. 8, 713;

Anilin, Harnstoff: Knop, J. 1858, 148; C. 58, 388;

Dimethylamin, Anilin, o- u. p-Toluidin, Monochloranilin, p. Bromanilin, Diphenylamin, Dimethylanilin.

Chinolin: Comey und Jackson, Am. 10, 165; B. 19, 3194; 21, R. 613; C. 88, 922;

Nitrosodimethylanilin, Pyridin, Chinin und Cinchonin: Comey und Smith, Am. 10, 294; B. 21, R. 893; C. 88, 664.

Chinin: Cavazzi, Annal. di Chimica e di Farmacologia 6, 341, C. 88, 664; B. 21, R. 526.

$SiHFl_3$ *Siliciumfluoroform.* Gas, Sp.-80°, Smp.-110°.

aus $TiFl_4$ od. $SnFl_4$ u. $SiHCl_3$: Ruff und Albert, B. 38, 53.

b. Aethanreihe.

Si_2Cl_6 *Siliciumhexachlorid, Siliciumtrichlorid, Perchlorsiliciumaethan.* Sp. 246—148°.

B. u. D. Aus Si_2J_6 u. Cl: Friedel, J. 1869, 250; B. 2, 747; C. r. 73, 497, 1011; J. 1871, 272;

aus Si_2J_6 u. $HgCl_2$: Friedel und Ladenburg, A. ch. [5] 19, 390; A. 203, 254; C. 80, 325; B. 13, 925;

aus $SiCl_4$ u. Si: Troost und Hautefeuille, J. 1871, 1, 272; J. pr. [2] 4, 298; C. r. 73, 563; A. ch. [5] 7, 459. A. 163, 147.

aus Si u. Cl: Gattermann und Weinling, B. 27, 1943; C. 94. II. 359.

Physikalische Eigenschaften: w. o.

Chemische Eigenschaften: Dissociation, H_2O, NH_3, KOH: Friedel, Troost und Hautefeuille, w. o.; ferner B. 9, 1172; C. r. 84, 946; C. 77, 402;

NH_3, PH_3: Besson, C. r. 110, 516; B. 23, R. 274;

$Zn(C_2H_5)_2$: Friedel und Ladenburg, A. 203, 251; Bll. 12, 92; A. ch. [5] 19, 390; B. 13, 925; C. 70, 11; C. 80, 326.

Si_2Br_6 *Siliciumhexabromid, Siliciumtribromid, Perchlorsiliciumaethan.* Sp. 240°.

Aus Si_2J_6 u. Br: Friedel und Ladenburg, A. 203, 253; A. ch. [5] 19, 390; C. 80, 325; B. 13, 925; Friedel, B. 2, 715; J. 1871, 273.

Si_2Br_5H *Siliciumwasserstoffpentabromid, Siliciumpentabromaethan.* Smp. 89°. Sp. 230°.

Aus SiH_4 u. Br: Mahn, J. 1869, 248; Jen. Zeitschr. 5, 158.

Si_2J_6 *Siliciumhexajodid, Siliciumtrijodid, Perjodsiliciumaethan.* fest. Sp. 250° vac.

Aus SiJ_4 u. Ag: Friedel und Ladenburg, J. 1869, 249; C. r. 67, 920; Bll. [2] 12, 92; A. 203, 244; C. 70, 111; A. ch. [5] 19, 390; C. 80, 326; B. 2, 161, 189; 13, 925; Friedel, B. 2, 60, 715, 747.

Si_2Fl_6 *Siliciumhexafluorid.*

(Unsicher). Troost und Hautefeuille, A. 163, 149; A. ch. [5] 7, 464; Deville, A. ch. [3] 49, 76.

c. Propanreihe.

Si_3Cl_8 *Siliciumtochlorid, Perchlorsiliciumpropan.* Sp. 210—215°.

Aus Si u. Cl: Gattermann und Weinling, B. 27, 1943; C. 94, II. 359; Gattermann und Ellery, B. 32, 1114; C. 99, I. 1157.

2. Ungesättigte Verbindungen.

Si_2Cl_4 *Siliciumchlorür, Perchlorsiliciumaethylen;*

Aus Si u. $SiCl_4$: Troost und Hautefeuille, J. 1871, 271; J. pr. [2] 4, 298; C. r. 73, 563; A. ch. [5] 7, 463; A. 163, 146.

Si_2JCl_3, $Si_2J_2Cl_2$, Si_2J_3Cl siehe Anmerkg. [1]).

Si_2J_4 *Siliciumjodür, Perjodsiliciumaethylen.*

Aus Si_2J_6: Friedel und Ladenburg, J. 1869, 249; C. r. 68, 920; Bll. [2] 12, 92. A. 203, 247; A. ch. [5] 19, 390; C. 80, 326; B. 13, 925.

Si_2Fl_4 *Siliciumfluorür, Perfluorsiliciumaethylen.*

(Unsicher). Troost und Hautefeuille, w. o. Deville, A. ch. [3] 49, 76.

3. Anhang: Oxychloride.

Si_2OCl_6 *Siliciumoxychlorid, Perchlorsiliciummethylaether.*

Aus $SiCl_4$ u. O: Friedel und Ladenburg, A. 147, 361; C. r. 64, 539; C. 68, 564; B. 1, 86; Troost und Hautefeuille, A. 163, 46; C. r. 73, 564; C. 71, 611; J. pr. [2] 4, 304; 5, 109;

aus Cl, O, Si: dieselb. J. 1881, 202; Bll. [2] 35, 360; C. 81, 438. B. 14, 1198;

Eigenschaften und andre Oxychloride; ibid. Ferner: Friedel und Crafts, J. 1868, 488. A. ch. [4] 9, 5; A. 138, 19; Friedel, Bl. [2] 16, 371; Troost und Hautefeuille, C. r. 74, 111; C. 72, 70; A. 163, 371; C. r. 75, 1710; C. 73, 867.

III. Silicium-Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindungen.

$(HSiO)_2O$ *Siliciumameisensäureanhydrid.*

Aus $SiHCl_3$ u. Wasser: Buff und Wöhler, A. 104, 94; J. 1857, 169; C. 57, 775; C. 63, 1025; A. 127, 268; Friedel und Ladenburg, A. 243, 119; J. 1867, 201; C. r. 64, 359; Bll. [2] 7, 322; C. 67, 577; Gattermann, B. 22, 192;

aus Roheisen u. HCl: Wöhler, J. 1857, 167; A. 104, 374; A. 127, 268; wahrscheinlich identisch mit Leukon.

[1]) Die Verbindungen sind nicht bekannt. Die Angaben in C. 91, II. 246. Dammers Handbuch der anorg. Chem. II. 1, S. 531 beruhen darauf, dass in dem Abdruck der betreffenden Arbeit von Besson (C. r. 112, 1314) das Atomgewicht des Siliciums = 14 gesetzt ist, wie aus den Analysen hervorgeht.

$SiOOH.SiOOH$ *Siliciumoxalsäure.*

Aus Si_2Cl_6 od. Si_2J_6 u. Wasser: Friedel und Ladenburg, A. 203, 249; Bll. [2] 12, 92; C. 70, 111; A. ch. [5] 19, 390; C. 80, 326; B. 13, 925; Troost und Hautefeuille, J. pr. [2] 4, 302; A. ch. [5] 7, 463; J. 71, 271; Gattermann und Weinling, B. 27, 1943; C. 94, II. 359.

$(SiOOH)_2Si(OH)_2$ *Siliciummesoxalsäure* und

$(SiOOH)_2SiO$ *Siliciummesoxalsäureanhydrid.*

Aus Si_3Cl_8 u. Wasser: Gattermann und Weinling, B. 27, 1943; C. 94, II. 359. Gattermann und Ellery, B. 32, I. 1114; C. 99, I. 1157.

$Si_4H_4O_3$ *Silikon.*

Aus $CaSi_2$ durch HCl: Wöhler, A. 127, 257; C. 63, 1030; Geuther, C. 65, 1043; Arch. Pharm. [2] 123, 24; Leukon ibid; siehe auch Siliciumameisensäureanhydrid.

$Si_3H_2O_5$ *Geuthers Siliciumoxyd (= Siliciumameisensäureanhydrid?)*

Aus Siliciummagnesium u. HCl: Geuther, J. pr. 95, 424; Jen. Z. 2, 203; C. 65, 1043; Arch. Pharm. [2] 123, 24; Wöhler, A. 107, 118; C. 63, 1030; Winkler, B. 23, II. 2661; C. 92, II. 644.

IV. Silicium-Schwefel-Verbindungen.

SiS_2 *Siliciumdisulfid, Schwefelsilicium, Siliciumsulfid.*

Aus Si u. S: Berzelius, P. A. 1, 169; B. J. 4, 90; Hempel u. v. Haasy, Z. anorg. Chem. 23, 32; C. 00, I. 502;

aus Si u. H_2S: Sabatier, J. 1880, 109; C. r. 90, 819; J. 1882, 259; C. 82, 748; B. 15, II. 2900; Bll. [2] 38, 153.

aus SiO_2, C u. CS_2: Fremy, J. 1852, 341; A. 84, 226; Z. pr. 59, 2; C. r. 36, 178; A. ch. [3] 38, 312;

aus H_2S u. $SiCl_4$: Pierre, A. ch. [3] 24, 300. J. 1847/48, 401; Blix und Wirbelauer, B. 36, 4420; C. 04, I. 248.

SiS *Siliciummonosulfid, Siliciumsulfür.*

Aus Si u. S oder CS_2: Colson, J. 1882, 257; C. r. 94, 1316, 1526; Bll. [2] 38, 56; C. 82, 450;

aus Si u. H_2S: Sabatier, J. 1882, 259; Bll. [2] 38, 153; C. 82, 748; B. 15, II. 2900.

$Si_4H_4S_3$ *Sulfosilikon.*

Aus Si_2Ca, HCl u. SO_2: Wöhler, A. 127, 257.

$SiOS$ *Siliciumoxysulfid.*

Aus Si u. CS_2: Colson, J. 1882, 257. C. r. 94, 1316; 1526; Bll. [2] 38, 56.

$SiCl_3SH$ *Siliciumtrichlormercaptan.*

Aus $SiCl_4$ u. H_2S: Pierre, J. 1847/48, 401; C. r. 24, 814; 26, 523; A. 64, 259; J. pr. 41, 342; A. ch. [3] 24, 286; A. 69, 73; J. pr. 44, 65; Friedel und Ladenburg, J. 1867, 54; A. 145, 179; C. r. 64, 1295; C. 67, 574; Bll. [2] 7, 472; C. 67, 795; Blix und Wirbelauer, B. 36, 4220; C. 04, I. 248.

$Si_2Cl_2S_2$ *Siliciumchlorosulfid.* s. Anmerkg. [1]).

$SiSCl_2$ *Siliciumchlorosulfid.* Smp. 74°.

Aus Si u. SCl: Besson, C. 92, I. 272; C. r. 113, 1040; B. 25, R. 102;

aus $SiCl_3SH$: Blix und Wirbelauer, B. 36, 4220; C. 04. I. 248.

$SiSBr_2$ *Siliciumbromosulfid.*

aus $SiBr_4$ u. H_2S: Blix und Wirbelauer, ibid.

V. Silicium-Stickstoff-Verbindungen.

Si_2N_3 u. ähnliche *Siliciumstickstoffverbindungen.*

Wöhler und St. Claire-Deville, J. 57, 171; A. 104, 256; P. A. 102, 317; J. 1859, 154; A. 110, 248; Geuther, J. 65, 187; Jen. Z. 2, 203; Schützenberger, J. 1879, 231; C. r. 89, 644. B. 12, 2271; Schützenberger und

[1]) Dammers Handbuch II, 1, 541; C. 92. I. 272; Identisch mit dem folgenden, da bei der Arbeit Bessons (C. r. 113, 1040) ebenfalls die alten Atomgewichte angewandt sind.

Colson, J. 1881, 202; B. 14, 2060; C. r. 92, 1508; J. 1882, 260; C. r. 94, 1710; C. r. 114, 1087; B. 25, 498.

Si_3N_4 Schützenberger und Colson, J. 1879, 201; 1881, 202. B. 14, 2060; C. r. 92, 1508; Blix und Wirbelauer, B. 36, 4420; C. 04. I. 248;

$Si(NH)_2$ *Siliciumimid.*

Aus NH_3 u. $SiCl_4$: Gattermann, B. 22, 194;

aus $SiCl_3SH$ od. SiS_2 u. NH_3, oder aus $SiCl_4.6NH_3$ und NH_3: Blix und Wirbelauer, w. o. Vigouroux und Hugot, C. r. 136, 1670; C. 03, II. 415.

$Si(NH_2)_4$ *Siliciumtetraamid.*

Aus $SiCl_4$ u. NH_3: Lengfeld, Am. 21, 531; C. 99. II. 173; Vigouroux und Hugot, C. r. 136, 1670; C. 03, II. 415.

Si_2HN_3 *Siliciumstickstoffimid.*

Aus Siliciumimid durch Erhitzen: Blix und Wirbelauer, w. o. ferner: Schützenberger und Colson, J. 1879, 201; 1881, 202; B. 14, 2060; C. r. 92, 1508.

$SiS(NH_2)_2$ *Siliciumsulfoharnstoff.*

Aus $SiBr_3SH$: Blix und Wirbelauer, w. o.

VI. Additionelle Verbindungen.

$2\,SiO_2.HFl = Si_2HO_4Fl$ *Monohydrodisiliciummonofluorür.*

Aus $SiFl_4$ u. H_2O: Schiff, A. Suppl. 4, 1, 27; C. 66, 131.

$8\,SiO_2.HFl$ *Monohydrooctosiliciummonofluorür.*

Aus d. vorig. ibid.

$SiCl_4.2PH_3$ Verbindung a. d. Compon. Besson, C. r. 110, 240; C. 90. I. 357.

$3\,SiFl_4.2PH_3$ „ „ „ „ „ C. r. 110, 80; C. 90. I. 417; B. 23. R. 169.

$SiCl_4.6NH_3$ *Siliciumtetrachloridamnoniak.*

Aus d. Compon: Persoz, A. ch. 44, 319; Blix und Wirbelauer, B. 36, 4220; C. 04, I. 248.

$SiBr_4 . 7NH_3$ Verbdg. a. d. Comp. Besson, C. r. 110, 240. C. 90, I. 537. B. 23, R. 169.

$Si_2Cl_6 . 10NH_3$ [1]) „ „ „ „ „ C. r. 110, 516; C. 90. I. 790; B. 23, R. 274.

$2SiCl_3J . 11NH_3$ „ „ „ „ „ C. r. 112, 611. C. 91, I. 780.

$SiCl_2J_2 . 5NH_3$ „ „ „ „ „ ibid.

$2SiCl_3Br . 11NH_3$ „ „ „ „ „ C. r. 112, 788; C. 91, I. 960.

$SiCl_2Br_2 . 5NH_3$ „ „ „ „ „ ibid.

$SiClBr_3 . 11NH_3$ „ „ „ „ „ ibid.

B. Organische Siliciumverbindungen.

I. Verbindungen mit Si-O - Bindung.

1. Aliphatische Verbindungen.

a. Methylester und Derivate.

$Si(OCH_3)_4$ *Tetramethylsilikat, Siliciumtetraoxymethyl.* Sp. 121°. Aus CH_3OH u. $SiCl_4$: Ebelmen, A. 52, 324; 57, 331; A. ch. [3] 16, 144; Friedel und Crafts, A. ch. [4] 9, 5; A. 136, 207; Bll. 65, III. 356. Bll. 1863, 174, 238; C. r. 60, 970; C. 67, 561; Ladenburg, A. 173, 144; B. 6, 1029; C. 73, 659;

$SiCl(OCH_3)_3$ *Trioxymethylsiliciumchlorid.* Sp. 115,5 °; Aus $Si(OCH_3)_4$ u. $SiCl_4$: Friedel und Crafts, w. o.

$SiCl_2(OCH_3)_2$ *Dioxymethylsiliciumchlorid.* Sp. 98—103°; Analog. d. vorigen; ibid.

$SiCl_3 . OCH_3$ *Monooxymethylsiliciumchlorid.* Sp. 82—88°; Analog. d. vorigen; ibid.

$SiOC_2H_5(OCH_3)_3$ *Trioxymethyloxyaethylsilicium, Aethyltrimethylsilikat.* Sp. 136°.

[1]) Nicht $Si_2Cl_3 . 5NH_3$ (C. 90, I. 790; B. 23, R. 274), oder $Si_2Cl_6 . 5NH_3$ (Ladenburgs Handwörterbuch der Chemie X. 737) aus dem in den vorangehenden Anmerkungen angegebenen Grunde.

Aus $SiCl(OCH_3)_3$ u. C_2H_5OH: ibid.

$Si(OC_2H_5)_2(OCH_3)_2$ *Dioxymethyldioxyaethylsilicium, Diaethyldimethylsilikat.* Sp. 146°.

Analog. d. vorigen; ibid.

$Si(OC_2H_5)_3OCH_3$ *Oxymethyltrioxyaethylsilicium, Triaethylmethylsilikat.* Sp. 156°.

Analog. d. vorigen; ibid.

$Si(OC_5H_{11})_2(OCH_3)_2$ *Dioxyamyldioxymethylsilicium, Diamyldimethylsilikat.* Sp. 225°—235°.

Analog. d. vorigen; ibid.

$SiCl.OCH_3.OC_2H_5.OC_4H_9$ *Oxymethyloxyaethyloxyisobutylsiliciumchlorid.* Sp. 160°.

Aus d. folgend. und C_4H_9OH: Kipping und Lloyd, Proc. chem. Soc. 17, 32; C. 01, I. 671.

$SiCl_2.OCH_3.OC_2H_5$ *Oxymethyloxyaethylsiliciumdichlorid.* Sp. 128°.

Aus $SiCl_3OC_2H_5$ u. CH_3OH; ibid.

$Si_2(OCH_3)_6O$ *Hexamethyldisilikat.* Sp. 202°.

Aus $Si(OCH_3)_4$-Derivaten: Ebelmen, w. o. Friedel und Crafts, w. o.

b. Aethylester und Derivate.

$Si(OC_2H_5)_4$ *Tetraaethylsilikat.* Sp. 165°.

Aus $SiCl_4$ u. C_2H_5OH: Ebelmen, w. o. Friedel und Crafts, C. 67, 561; A. ch. [4] 9, 5; Bll. 5, 597; [2] 2, 100; C. r. 57, 877, 986; J. 1863, 479; 1865, 464; 1866, 488; C. 67, 561;

aus $SiFl_4$ u. C_2H_5ONa: Klippert, B. 8, 713;

aus Aether u. SiJ_4: Friedel, B. 5, 327; Eigenschaften: ibid; ferner: Ogier, Bll. 32, 118; C. r. 88, 970; B. 12, 1711; C. 79, 421; Kannonikow, J. [2] 31, 359; Stokes, Am. 13, 244; 14, 438, 547; B. 24, I. 934; 26, R. 189; C. 92, II. 1018; 93, I. 22.

$SiCl(OC_2H_5)_3$ *Trioxaethylsiliciumchlorid.* Sp. 156°.

Aus C_2H_5OH u. $SiCl_4$: Friedel und Crafts, w. o.

$SiCl_2(OC_2H_5)_2$ *Dioxaethylsiliciumchlorid.* Sp. 137°.

Analog. d. vorigen. ibid.

$SiCl_3OC_2H_5$ *Monooxaethylsiliciumchlorid.* Sp. 104°.
Analog d. vorigen. ibid.

$SiOC_5H_{11}(OC_2H_5)_3$ *Isoamyltriaethylsilicat, Oxyisoamyltrioxaethylsilicium.* Sp. 216—225°.
Aus $SiCl(OC_2H_5)_3$ u. $C_5H_{11}OH$: ibid.

$Si(OC_5H_{11})_2(OC_2H_5)_2$ *Diisoamyldiaethylsilicat, Dioxyisoamyldioxyaethylsilicium.* Sp. 245—250°.
Analog. d. vorigen. ibid.

$Si(OC_5H_{11})_3OC_2H_5$ *Triisoamylaethylsilikat, Trioxyisoamyloxyaethylsilicium.* Sp. 280—285°.
Analog. d. vorigen. ibid.

$Si_2(OC_2H_5)_6O$ *Hexaaethyldisilikat.* Sp. 235—237°.
Aus $Si(OC_2H_5)_4$-Derivaten: Ebelmen, w. o. Friedel und Crafts, w. o. Friedel und Ladenburg, A. 147, 362; C. r. 66, 539.

$Si(OC_2H_5)_2$ *Diaethylsilikat;* Sp. 360°.
Aus $SiCl_4$ u. C_2H_5OH: Ebelmen, w. o. dagegen Friedel u. Crafts, w. o.

$Si_4(OC_2H_5)_8O_4$ *Oktoaethyltetrasilikat.* Sp. 270°—290°.
Aus $Si_4O_4Cl_4$ u. C_2H_5OH: Troost und Hautefeuille, A. ch. [5] 7, 472; C. r. 75, 1710; B. 5, 1108; C. 73, 162.

$Si_2(OC_2H_5)_5NH_2.O$ und
$Si_2(OC_2H_5)_4(NH_2)_2.O$ Verbindungen aus $Si_2(OC_2H_5)_6O$ u. NH_3: ibid.

$Si_4(OC_2H_5)_7NH_2.O_4$ und
$Si_4(OC_2H_5)_6(NH_2)_2.O_4$ Verbindungen aus $Si_4(OC_2H_5)_8O_4$ u. NH_3: ibid.

$SiH(OC_2H_5)_3$ *Trioxaethylsiliciumhydrür, Siliciumameisensäureaethylester;* Sp. 134°.
Aus $SiHCl_3$ u. C_2H_5OH: Friedel und Ladenburg, A. 143, 124; J. 67, 199; C. r. 64, 359; Bll. [2] 7, 322.

c. Höhere Ester und Derivate.

$Si(OC_3H_7)_4$ *Tetrapropylsilikat.* Sp. 226°.
Aus C_3H_7OH u. $SiCl_4$: Cahours, B. 6, 821; C. r. 76, 1383; C. 73, 482

$SiCl(OC_3H_7)_3$ *Trioxypropylsiliciumchlorid.* Sp. 208—210°.
Aus C_3H_7OH u. $SiCl_4$: ibid.

$SiCl_2(OC_3H_7)_2$ *Dioxypropylsiliciumchlorid.* Sp. 185—188°.
Analog. d. vorigen. ibid.

$Si(OC_4H_9)_4$ *Tetraisobutylsilikat.* Sp. 256—260°.
Aus C_4H_9OH u. $SiCl_4$: ders. B. 6, 1555; C. r. 77, 1406; C. 74, 21.

$Si(OC_5H_{11})_4$ *Tetraisoamylsilikat.* Sp. 322—325°.
Aus $C_5H_{11}OH$ u. $SiCl_4$: Ebelmen, w. o.

$Si(OC_{34}H_{58}OH)_4$ Verbindung. Smp. 52°.
Aus Bettfedern isoliert; Drechsel, Centralblatt f. Physiolog. 11, 361; C. 97, II. 666.

d. Verbindungen mit Säuren.

$Si(OOCCH_3)_4$ *Siliciumacetat; intermed. Anhydrid d. Kiesel- u. Essigsäure.* Smp. 110°. Sp. 148,5°.
Aus CH_3COOH od. $(CH_3CO)_2O$ u. $SiCl_4$: Friedel und Ladenburg, A. 145, 177.

$Si(OC_2H_5)_3OOCCH_5$ *Trioxaethylsiliciumacetat.* Sp. 192—197°.
Aus $(CH_3CO)_2O$ u. $Si(OC_2H_5)_4$: Friedel und Crafts, A. ch. [4] 9, 49; J. 1866, 4918.

---

2. Aromatische Verbindungen.

Verbindungen mit Phenolen (und Alkoholen).

$Si(OC_6H_5)_4$ *Tetraphenylsilikat.* f. Smp. 47—48°. Sp. 420°.
Wie die folgenden Verbdg. aus dem Phenol u. $SiCl_4$: Hertkorn, B. 18, 1681; Martini u. Weber, B. 16, 1679.

$Si(OC_6H_4CH_3)_4$ *Tetratoluylsilikat.* o: Sp. 435—438°. m: Sp. 443—446°. p: Smp. 69—70°. Sp. 442—445°.
Hertkorn, w. o.

$Si(OC_6H_3(CH_3)_2)_4$ *Tetraxylenylsilikat.* m: Sp. 453—457°$_{760}$, o: Sp. > 460°, 360°$_{120}$.
Ibid.

$Si(OC_6H_4C_4H_9)_4$ *Tetrabutylphenylsilikat.* Sp. 380°$_{112}$.
Ibid.

$Si(OC_6H_4C_5H_{11})_4$ *Tetraisoamylphenylsilikat.*
Sp. 390^0—397^0_{118}.

Ibid.

$Si(OC_{10}H_{13})_4$ *Tetrathymylsilikat.* Smp. 47—48°,
Sp. 340—$345^0_{69\cdot5}$, 450^0_{760}.

Ibid.

$Si(OC_{10}H_{13})_4$ *Tetracarvacrylsilikat.* Sp. 380—390^0_{118}.

Ibid.

$Si(OC_{10}H_{19})_4$ *Tetramenthylsilikat.* Sp. 350^0_{155}.

Ibid.

$Si(OC_{10}H_7)_4$ *Tetranaphthylsilikat.* α: 425^0—430^0_{130},
Sp. β: 430^0_{133}.

$Si(OCH_2C_6H_5)_4$ *Tetrabenzylsilikat.*
Stokes, Am. 14, 547; C. 93. I. 23; B. 26, R. 189.

$SiCl_2.OCH_3.OC_6H_5$ *Oxymethyloxyphenylsiliciumdichlorid.*
Sp. 216°.
Aus $SiCl_3.OCH_3$ u. C_6H_5OH: Kipping und Lloyd, Proc. Ch. Soc. 17, 32; C. 01. I. 671.

$SiCl.OCH_3.OC_2H_5.OC_6H_5$ *Oxymethyloxaethyloxyphenylsiliciumchlorid.* Sp. 241°.
A. d. vorig. d. C_6H_5OH: ibid.

$Si.OCH_3.OC_2H_5.OC_6H_5.OC_{10}H_{19}$ *Methylaethylphenylmenthylsilikat.* Oel.
A. d. vorig. d. Menthol. dieselben, J. chem. Soc. 79, 449; C. 01, I. 999.

II. Verbindungen mit Si-C-Bindung.

1. Aliphatische Verbindungen.

a. SiR_4-Gruppe.

$Si(CH_3)_4$ *Siliciumtetramethyl.* Sp. 30°.
Aus $Zn(CH_3)_2$ u. $SiCl_4$: Friedel und Crafts, A. 136, 203; Bll. 66, III. 356; C. r. 60, 970; A. ch. [4] 19, 232; C. 65, 780; 70, 228.

$Si(C_2H_5)_4$ *Siliciumtetraaethyl.* Sp. 152°.

Aus $Zn(C_2H_5)_2$ u. $SiCl_4$: Friedel und Crafts, A. 127, 30; Bll. 63, 238; C. 63, 822;

aus C_2H_5Br, $SiCl_4$ u. Na: Kipping und Lloyd, J. Chem. Soc. 79, 449; C. 01, I. 999; Proc. Chem. Soc. 15, 174; C. 99, II. 257;

aus C_2H_5Br, $SiCl_4$ u. Mg: Kipping, Proc. Chem. Soc. 20, 15; C. 04, I. 636.

$Si(C_3H_7)_4$ *Siliciumtetrapropyl.* Sp. 213°.

Aus $Zn(C_3H_7)_2$ u. $SiCl_4$: Pape, B. 14, II. 1872; C. 81, 283; A. 222, 354; C. 84, 309.

$Si(C_3H_7)_3C_3H_5$ *Siliciumtripropylallyl.* Sp. 208°.

Aus $Si(C_3H_7)_3C_3H_6Br$: ibid.

$Si(C_2H_5)_3C_2H_4Cl$ *Silicononylchlorid; Siliciumtetraaethylmonochlorür.* Sp. 185°.

Aus $Si(C_2H_5)_4$ u. Cl: Friedel und Crafts, A. 138, 20; C. r. 61, 790; A. ch. [4] 19, 334; C. 65, 1146.

$Si(C_2H_5)_3C_2H_4OOCCH_3$ *Siliconony lacetat.* Sp. 208—214°.

A. d. vorig. ibid.

$Si(C_2H_5)_3C_2H_4OH$ *Silicononylalkohol.* Sp. 190°.

A. d. vorig. ibid.

$SiC_8H_{18}Cl_2$ *Silicononyldichlorid.* Sp. > 190°.

A. d. vorig. ibid.

$Si(C_3H_7)_3C_3H_6Br$ *Siliciumtetrapropylmonobromür.*

Aus $Si(C_3H_7)_4$ u. Br: Pape, w. o.

$Si(CNS)_4$ *Rhodansilicium.* Smp. 42°.

Aus $Pb(CNS)_2$ u. $SiCl_4$: Miquel, B. 9, 852; Bll. [2] 25, 501.

$Si_2(C_2H_5)_6$ *Siliciumhexaaethyl.* Sp. 250—253°.

Aus Si_2Cl_6 u. $Zn(C_2H_5)_2$: Friedel und Ladenburg, A. 203, 251; Bll. 12, 92; A. ch. [5] 19, 390; B. 13, 925; C. 70, 111; C. 80, 326.

b. $SiR_{4-n}X_n$ - Gruppe.

α. $Si(CH_3)_{4-n}X_n$ - Gruppe.

$SiCH_3(OC_2H_5)_3$ *Orthosilicoessigsäureaethylester.* Sp. 146°.

aus $Si(OC_2H_5)_4$, $Zn(CH_3)_2$ u. Na: Ladenburg, A. 173, 147; B. 6, 1029; C. 73, 659.

$SiCH_3.OOH$ *Silicoessigsäure.*

aus d. vorig. d. HJ. ibid.

β. $Si(C_2H_5)_{4-n}X_n$ - Gruppe.

α'. $Si(C_2H_5)_3X$ - Gruppe.

$Si(C_2H_5)_3H$ *Siliciumtriaethylhydrür, Silicoheptylhydrür.* Sp. 107°.

Aus $Si(OC_2H_5)_4$, $Zn(C_2H_5)_2$ u. Na: Ladenburg, A. 164, 327; B. 5, 565; C. 72, 596.

$Si(C_2H_5)_3Cl$ *Siliciumtriaethylchlorid.* Sp. 143°.

Aus $Si(C_2H_5)_3OC_2H_5$ u. Säurechlorid: ibid. und B. 4, 901; 5, 319; C. 72, 5, 374;

Aus $SiCl_4$, C_2H_5Br, Mg: Kipping, Proc. chem. Soc. 20, 15; C. 04, I. 636.

$Si(C_2H_5)_3Br$ *Siliciumtriaethylbromid.* Sp. 161°.

Aus $Si(C_2H_5)_3H$ u. Br: Ladenburg, w. o.

$Si(C_2H_5)_3OH$ *Triaethylsilikol..* Sp. 254°.

A. d. vorig. d. NH_3: ibid.

$Si(C_2H_5)_3ONa$ *Natriumtriaethylsilikolat.*

A. d. vorig. d. Na: ibid.

$Si(C_2H_5)_3CO_3Na$ *Silicoheptylkohlensaures Natrium.*

Aus d. vorig. d. CO_2: ibid.

$Si(C_2H_5)_3OOCCH_3$ *Silicoheptylessigester.* Sp. 168°.

Aus $Si(C_2H_5)_3.OC_2H_5$ u. Essigsäureanhydrid. ibid.

$Si(C_2H_5)_3OC_2H_5$ *Siliciumheptylaether, Siliciumtriaethyloxaethyl.* Sp. 153°.

Aus $Si(OC_2H_5)_4$ d. $Zn(C_2H_5)_2$ u. Na: Ladenburg, ibid. ferner B. 4, 726; C. 71, 692.

$Si_2(C_2H_5)_6O$ *Siliciumtriaethyloxyd, Siliciumheptyloxyd.* Sp. 231°.

Aus $Si(C_2H_5)_3OC_2H_5$ oder $Si(C_2H_5)_3OH$ auf verschiedene Weise: ibid. ferner B. 4, 726; C. 71, 692; Friedel und Crafts, A. ch. [4] 19, 342; Friedel und Ladenburg, B. 2, 190.

β'. $Si(C_2H_5)_2X_2$ - Gruppe.

$Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2$ *Siliciumdiaethylaether, Siliciumdiaethyldioxaethyl.* Sp. 155,5°.

aus $Si(OC_2H_5)_4$, $Zn(C_2H_5)_2$ u. Na: Ladenburg, A. 164, 327; B. 3, 15; 4, 726, 911; 5, 319, 565; C. 71, 692; 72, 5, 374, 596.

$Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)Cl$ *Diaethyloxaethylsiliciumchlorid.* Sp. 147°.
A. d. vorig. d. Säurechloride. ibid.

$Si(C_2H_5)_2Cl_2$ *Diaethylsiliciumchlorid.* Sp. 129°.
Analog ibid.
aus $SiCl_4$, C_2H_5Cl u. Mg: Kipping, Proc. chem. Soc. 20, 15. C. 04, I. 636.

$Si(C_2H_5)_2O$ *Siliciumdiaethyloxyd.* Sp. > 330°.
Aus $Si(C_2H_5)_2Cl_2$: ibid.
aus $Si(C_2H_5)_4$: Friedel und Crafts, A. ch. [4] 9, 5; 19, 334.

γ'. $SiC_2H_5.X_3$ - Gruppe.

$SiC_2H_5(OCH_3)_3$ *Orthosilicopropionsäuremethylester.* Sp. 125—126°.
Aus $Si(OCH_3)_4$ u. $Zn(C_2H_5)_2$ Ladenburg, A. 173, 147; B. 5, 1081; C. 73, 104.

$SiC_2H_5(OC_2H_5)_3$ *Orthosilicopropionsäureaethylester.* Sp. 158°.
Aus $Si(OC_2H_5)_4$, $Zn(C_2H_5)_2$ u. Na: Friedel und Ladenburg, A. 159, 260; B. 3, 15; 4, 726; C. r. 70, 1404; C. 70, 82; 71, 505, 692:
aus $SiCl(OC_2H_5)_3$, $Zn(C_2H_5)_2$ u. Na: dieselb. C. r. 66, 816; C. 68, 566; C. r. 70, 1404; C. 71, 516;

$SiC_2H_5.Cl_3$ *Aethylsiliciumchlorid, Siliciumpropiotrichlorid.* Sp. 100°.
Aus dem Ester durch Säurechlorid: ibid.
aus $SiCl_4$, C_2H_5Cl, Mg: Kipping, Proc. chem. Soc. 20, 15; C. 04, I. 636.

γ. $Si(C_3H_7)_{4-n}X_n$ - Gruppe.

$Si(C_3H_7)_3H$ *Siliciumtripropylhydrür, Silicodekan.* Sp. 170—171°.
Aus $SiHCl_3$ u. $Zn(C_2H_5)_2$: Pape, B. 14, II. 1873; A. 222, 354; C. 84, 309.

$Si(C_3H_7)_2Br$ *Siliciumtripropylbromid.* Sp. 214°.
A. d. vorig. d. Br: ibid.

$Si(C_3H_7)_3OOCCH_3$ *Siliciumtripropylacetat.* Sp. 212—216°.
A. d. vorig. durch $AgOOCCH_3$: ibid.

$Si(C_3H_7)OH$ *Tripropylsilikol.* Sp. 207°.
A. d. vorig. oder a. Bromid durch NH_3: ibid.

$Si_2(C_3H_7)_6O$ *Siliciumtripropyloxyd.* Sp. 280—290°.
Aus $SiHCl_3$ u. $Zn(C_2H_5)_2$: ibid.

2. Aromatische Verbindungen.

a. SiR_4 - Gruppe.

$Si(C_6H_5)_4$ *Siliciumtetraphenyl.* Smp. 231°.
Aus $SiCl_4$, C_6H_5Cl u. Na: Polis, B. 18, I. 1540, 19, I. 1017.

$Si(C_6H_4CH_3)_4$ *Siliciumtetratoluyl.* p: Smp. 228°,
o: Smp. 150°.
Analog. d. vorig. ibid.

$Si(C_6H_5CH_2.)_4$ *Siliciumtetrabenzyl.* Smp. 128°.
Analog. d. vorig. ibid.

$Si(C_6H_4NO_2)_4$ *Siliciumtetranitrophenyl.* Smp. 93—105°.
Analog. d. vorig. ibid.

$Si(C_6H_4N[CH_3]_2)_4$ *Siliciumtetradimethylanilin.* Smp. 225°.
Aus $SiCl_4$, p-Bromdimethylanilin u. Na: Combes, C.R. 122, 622; B. 29, R. 351; C. 96, I. 843.

$Si(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2$ *Siliciumdiaethyldiphenyl.* Sp. 305—315°.
Aus $SiC_6H_5(C_2H_5)_3$: Ladenburg, A. 173, 154; B. 7, 388. C. 74, 312;

$SiC_6H_5(C_2H_5)_3$ *Siliciumtriaethylphenyl.* Sp. 230°.
Aus $SiCl_3.C_6H_5$ u. $Zn(C_2H_5)_2$: ibid.

$SiC_6H_4Cl(C_2H_5)_3$ Sp. 260—265°.

b. SiR_3X - Gruppe.

$Si(C_6H_5)_3Cl$ *Triphenylsiliciumchlorid.* Smp. 88°.
Aus $Si(C_6H_5)_4$ u. PCl_5: Polis, B. 19, 1017;

$Si(C_6H_5)_3OH$ *Triphenylsilikol.* Smp. 140°.
A. d. vorig. ibid. ferner Kipping und Lloyd, Proc. Chem. Soc. 15, 174; C. 99, II. 257.

$Si(C_6H_5)_3OOCCH_3$ *Triphenylsiliciumacetat.* Smp. 71,5°.

Aus dem Silikol u. Acetylchlorid: Kipping und Lloyd, J. chem. Soc. 79, 449; C. 01, 999.

$Si_2(C_6H_5)_6O$ *Siliciumtriphenyloxyd.* Smp. 222°.

A. d. Silikol. ibid.

$SiH(C_6H_5N[CH_3]_2)_3$ *Siliciumtridimethylanilinhydrür.* Smp. 152°.

Aus $SiHCl_3$, p-Bromdimethylanilin u. Na: Combes, C. r. 122, 622; B. 29, R. 351. C. 96, I. 843.

$SiOH(C_6H_5N[CH_3]_2)_3$ *Siliciumtridimethylanilinhydroxyd.* Smp. 188°.

A. d. vorig. d. Oxydation: ibid.

$SiCl(C_2H_5)(C_3H_7)C_6H_5$ *Aethylpropylphenylsiliciumchlorid.* Sp. 240°.

Aus $SiCl_2(C_2H_5)(C_6H_5)$ durch C_3H_7Cl und Mg: Kipping, Proc. chem. Soc. 20, 15; C. 04, I. 636.

c. SiR_2X_2 - Gruppe.

$Si(C_6H_5)_2Cl_2$ *Diphenylsiliciumchlorid.* Sp. 230—237°$_{90}$.

Aus $Si(C_6H_5)_4$ u. PCl_5: Polis, B. 19, I. 1017.

$Si(C_6H_5)_2O$ *Diphenylsiliciumoxyd.* Smp. 109°.

Kipping und Lloyd, J. chem. Soc. 79, 449; C. 01, I. 999.

$Si(C_6H_5)(C_2H_5)Cl_2$ *Phenylaethylsiliciumchlorid.* Sp. 228—230°.

Aus $SiCl_3(C_2H_5)$, C_6H_5Cl u. Mg: Kipping, Proc. chem. Soc. 70, 15; C. 04, I. 636.

$Si(C_6H_5)(C_2H_5)O$ *Phenylaethylsiliciumoxyd.*

A. d. vorig. durch Wasser: ibid.

d. $SiRX_3$ - Gruppe.

$SiC_6H_5.Cl_3$ *Siliciumphenyltrichlorid.* Sp. 197°.

Aus $Hg(C_6H_5)_2$ u. $SiCl_4$: Ladenburg, A. 173, 154; B. 6, 379; C. 73, 505.

$SiC_6H_5(OC_2H_5)_3$ *Orthosilicobenzoësäureaethylester.* Sp. 235°.

A. d. vorig. durch Alkohol: ibid.

$SiC_6H_5.OOH$ *Silicobenzoësäure.* Smp. 92°.

A. d. Trichlorid durch NH_3, od. aus dem Aethylester der Orthosäure durch HJ: ibid.

$(SiC_6H_5.O)_2O$ *Silicobenzoësäureanhydrid.*
A. d. vorig. bei 100°: ibid.
$(SiC_6H_5O.O)_3SiOH$ *Trisilicobenzoylkieselsäure.*
Aus $Si(C_6H_5)_4$ durch Br: Polis, B. 19, I. 1017.
$Si(C_6H_4.CH_3)Cl_3$ *Siliciumtolyltrichlorid.* Sp. 218—220°.
Aus $Hg(C_6H_4CH_3)_2$ u. $SiCl_4$: Ladenburg, A. 173, 154; B. 7, 388; C. 74, 312.
$Si(C_6H_4.CH_3)OOH$ *Silicotoluylsäure.* Smp. 150°.
A. d. vorig: ibid.
$(Si[C_6H_4.CH_3]O)_2O$ *Silicotoluylsäureanhydrid.*
A. d. vorig. ibid.

3. Anhang. Verbindungen mit Ketonen.

$SiCl(CH[CH_3CO]_2)_3$, HCl *Triacetylacetinylsiliciumchlorid-chlorhydrat.* Smp. 85—89°.
Aus Acetylaceton u. $SiCl_4$: Dilthey, B. 36, 923; C. 03, I. 1024; Rosenheim, Lowenstamm und Singer, B. 36, 1833. C. 03, II. 192.
$SiCl(CH[CH_3CO]_2)_3MeCl_x$. Dilthey, w. o.
$SiCl(CH[CH_3CO][C_6H_5CO])_3$, HCl *Tribenzoylacetonylsiliciumchloridchlorhydrat.*
Aus Benzoylaceton u. $SiCl_4$: Dilthey, B. 36, 1595; C. 03, II. 30;
$SiCl(CH[CH_3CO][C_6H_5CO])_3$, $MeCl_x$: ibid.
$SiCl(CH[C_6H_5CO]_2)_3$ *Tridibenzylmethylsiliciumchlorid.* Smp. > 300.
Aus Dibenzoylmethan u. $SiCl_4$: ibid, und B. 36, 3207; C. 03, II. 1058;
$SiCl(CH[C_6H_5CO]_2)_3$, $MeCl_x$. ibid.
$SiBr(CH[C_6H_5CO]_2)_3$, „
$SiJ(CH[C_6H_5CO]_2)_3$, „
$SiJ(CH[C_6H_5CO]_2)_3.J_2$, „
$Si.OC_6H_2(NO_2)_3(CH[C_6H_5CO]_2)_3$, „
$SiSO_4H(CH[C_6H_5CO]_2)_3$, „
$SiNO_3(CH[C_6H_5CO]_2)_3$, „
$SiNO_3(CH[C_6H_5CO]_2)_3.AgNO_3$, „
$SiCl(CH[CH_3CO][C_2H_5.OOC])_3HCl$: Smp. 96—98°.

Verbindung aus Acetessigester u. $SiCl_4$: Rosenheim, Löwenstamm und Singer, B. 36, 1833; C. 03, II. 192.

III. Verbindungen mit Si-N-Bindung.

1. Aliphatische Verbindungen.

$Si(NH.C_2H_5)_4$ *Siliciumtetraaetylamin.* Sp. $112^0{}_{20}$.
Aus Aethylamin u. $SiCl_4$: Lengfeld, Am. 21, 531; C. 99, II. 173.

$SiCl_3.N(C_2H_5)_2$ *Diaethylaminsiliciumtrichlorid, Diaethylaminchlorsilicin.* Sp. $104^0{}_{80}$.
Aus Diaethylamin u. $SiCl_4$: Michaelis und Luxembourg, B. 29, 714; C. 96, I. 956.

$SiCl_3.N(C_4H_9)_2$ *Dibutylaminsiliciumtrichlorid, Dibutylaminchlorsilicin.* Sp. $120—124^0{}_{30}$. ibid.

2. Aromatische Verbindungen.

$Si(NH.C_6H_5)_4$ *Siliciumtetranilid.* Smp. 136—137°.
Aus Anilin u. $SiCl_4$: Reynolds, Proc. chem. Soc. 45, 39; Chem. N. 58, 272; J. ch. Soc. 55, 474; Chem. N. 59, 296; C. 1889, II. 130; C. 1889, I. 43; B. 22, R. 746.

$Si(NH.C_6H_4.CH_3)_4$ *Siliciumtetratoluidin.* Smp. p: 131°—132°.
Aus Toluidin u. $SiCl_4$: ibid.

$Si(NH.C_{10}H_7)_4$ *Siliciumtetranaphtylamin.*
Aus Naphtylamin u. $SiCl_4$: ibid.

$Si(NC_6H_5)_2$ *Siliciumdiphenylimid.*
A. d. Tetraanilid d. Wärme: Reynolds, C. 00, II. 193; Proc. chem. Soc. [2] 16, 133; J. Chem. Soc. 77, 836.

$Si.NC_6H_5(NHC_6H_5)_2$ *Siliciumtripheuylguanidin.*
A. d. Tetraanilid d. Wärme. ibid.

$Si_2(NC_6H_5)_2$ Verbindung.
A. d. Tetraanilid d. Wärme. ibid.

$Si(N.C_2H_5.C_6H_5)_4$ *Siliciumtetramonoaethylanilin.*
Aus $SiCl_4$ u. $C_6H_5NH.C_6H_5$: Reynolds, Ch. N. 65, 214. C. 92, 1. 889; J. chem. Soc. 92, 453.

$Si(NH.C_6H_5)_4.C_2H_5NCS$

Aus Aethylthiocarbamid u. Siliciumtetraanilid. Reynolds, Proc. chem. Soc. [2] 19, 6. C. 03, I. 572; J. chem. Soc. 83, 252; C. 03, I. 875.

$Si(NH.C_6H_5)_4.2C_2H_5NCS$. Analog. ibid.

$Si(NHC_6H_5)_4.CH_3NCS$. Analog. ibid.

$Si(NHC_6H_5)_4.2CH_3NCS$. „ „

$Si(NHC_6H_5)_4.C_6H_5NCS$. „ „

$Si(NHC_6H_5)_4.2C_6H_5NCS$. „ „

$SiCl_2(NH.C_6H_5)_2$ *Siliciumdianiliddichlorid.*

Aus Anilin u. $SiCl_4$: Harden, Chem. N. 54, 258; J. chem. Soc. 51, 40; C. 87, 113.

$SiCl_2(NH.C_6H_4.CH_3)_2$ *Siliciumditoluidindichlorid.*

Analog. ibid.

$SiCl_2(NH.C_6H_3(CH_3)_2)_2$ *Siliciumdixylidindichlorid.*

Analog. ibid.

$SiCl_2(NH.C_{10}H_7)_2$ *Siliciumdinaphthylamindichlorid.*

Analog. ibid.

$SiH(NH.C_6H_5)_3$ *Siliciumtrianilid.*

Aus $SiHCl_3$ u. Anilin; Combes, C. r. 122, 531. C. 96, I. 803. B. 29, R. 289.

$SiH.Cl(NH.C_6H_5)_2$ *Siliciumdianilidmonochlorid.*

Aus $SiHCl_3$ u. $C_6H_5NH_2$: ibid.

$Si(OCH_3)(OC_2H_5)(OC_6H_5)(NH.C_6H_5)$ *Oxymethyloxyaethyloxyphenylsiliciumanilid:*

Aus $Si(OCH_3)(OC_2H_5)(OC_6H_5)Cl$ u. $NH_2C_6H_5$: Kipping und Lloyd, J. ch. Soc. 74, 449; C. 01, I. 999.

IV. Additionelle Verbindungen.

1. Aliphatische Verbindungen.

$2SiFl_4.3NH(CH_3)_2$ Verbindung aus den Componenten: Comey und Jackson, Am. 10, 165; B. 19, 3194; 21, R. 613. C. 88, 922.

$H_2SiFl_6.2CO(NH_2)_2$ und

$H_2SiFl_6.4CO(NH_2)_2$, Verbindungen aus den Componenten: Knop, J. 1855, 148. C. 58, 388.

$SiBr_4.8CS(NH_2)$ Verbindung a. d. Comp. Reynolds, J. chem. Soc. 1887, 202; 1888, 853. Proc. R. Soc. 45,

37; J. 1887, 2, 1916. B. 20, R. 318; B. 22, R. 228; C. 87, 213;

$SiBr_4 . 2CN . 8CS(NH_2)_2$ ibid.

2. Aromatische Verbindungen.

$H_2SiFl_6 . 2C_6H_5NH_2$ Verbindung aus Anilin und $SiFl_4$: Knop, J. 1858, 148; C. 58, 388;

$2SiFl_4 . 3C_6H_5NH_2$ *Trianilindisiliciumtetrafluorid.*

A. d. Compon: Comey und Jackson, Am. 10, 165; C. 88, 922; B. 19, 3194, 21, R. 613.

$2SiFl_4 . 3C_6H_4CH_3 . NH_2$ ibid.

$2SiFl_4 . 3C_6H_4Cl . NH_2$ ibid.

$2SiFl_4 . 3C_6H_4Br . NH_2$ ibid.

$2SiFl_4 . 3(C_6H_5)_2NH$ ibid.

$2SiFl_4 . 3C_6H_5 . N(CH_3)_2$ ibid.

$2SiFl_4 . 2C_9H_7N$ (Chinolin) ibid.

$4SiFl_4 . 3C_8H_{12}N_2O_3$ (Nitrosodimethylanilin).

Comey und Smith, Am. 10, 294. B. 21, R. 893; C. 88, 1180.

$SiFl_4 . 3C_5H_5N$ (Pyridin) ibid.

$2SiFl_4 . 3C_5H_5N$ (Pyridin) ibid.

ferner. Chinin und Cinchonin.

$SiFl_4 . C_{20}H_{24}N_2O_2$ *Kieselfluorchinin.*

A. d. Comp. Cavazzi, Ann. di Chimica e di Farmacologia. 6, 341. B. 21, R. 526. C. 88, 664.

$2SiFl_4 . C_{20}H_{24}N_2O_2$ ibid.

$H_2SiFl_6 . C_{20}H_{24}N_2O_2$ ibid.

$SiCl_4 . 2C_5H_5N$ *Pyridinverbindung.*

A. d. Comp. Harden, Chem. N. 54, 258; J. chem. Soc. 51, 40; C. 87, 117.

Experimenteller Teil.

Die folgende Arbeit wurde ausgeführt, um verschiedene in den Reihen der bereits bekannten Siliciumverbindungen vorhandene Lücken auszufüllen, wobei auch einige Körper gefunden wurden, deren Bildung nicht ohne weiteres vorauszusehen war. Sie zerfällt in drei gesonderte Teile, von denen der erste die Einwirkung von Siliciumchloroform auf N.-Propylalkohol, Isobutylalkohol und Isoamylalkohol, der zweite die Reaktion von Natrium und Siliciumtetrachlorid bezw. Siliciumchloroform auf Amyl- und Isobutylchlorid, und der letzte die Einwirkung von Siliciumtetrachlorid auf Glykole umfasst.

Im ersten Falle wurden die entsprechenden drei Ester der Orthosilicoameisensäure $HSi(OH)_3$ erhalten, die zweite Reaktion ergab als neue Körper das Siliciumtetraamyl, $Si(C_5H_{11})_4$, das Siliciumtriamylhydrür $SiH(C_5H_{11})_3$, Triamylbromid $SiBr(C_5H_{11})_3$, Triamylsilicol $SiOH(C_5H_{11})_3$, Triamyloxyd $[Si(C_5H_{11})_3]_2O$, Siliciumtriisobutylhydrür $SiH(C_4H_9)_3$ und Triisobutylbromid $SiBr(C_4H_9)_3$. Die dritte Untersuchung ergab, dass zweiwertige Alkohole bei der Einwirkung von Silicumtetrachlorid zunächst keine Kieselsäureester bilden, sondern eigentümlicherweise eine der alkoholischen Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt wird, unter Bildung von Chlorhydrinen. Erst die entstandenen Chlorhydrine geben dann bei weiterer Einwirkung Ester. So wurden aus Aethylen- und Propylenglykol auf dem Umweg über das leicht zu isolierende und nahezu quantitativ entstehende Aethylen-

chlorhydrin, bezw. Propylenchlorhydrin die Ester $Si(OC_2H_4Cl)_4$ und $Si(OC_3H_6Cl)_4$ dargestellt. Zugleich entstanden feste, weisse Massen, die sich aus 2 Mol. SiO_2 und 1 Mol. Glykol zusammensetzten und denen vielleicht die Formeln: $SiOOH.OC_2H_4O.SiOOH$ bezw. $SiOOH.OC_3H_6O.SiOOH$ zukommen, sodass saure Ester der Metakieselsäure mit Glykolen vorliegen.

Die Reaktion würde der Gleichung

$3SiCl_4 + 5R(OH)_2 = Si(ORCl)_4 + R(OSiOOH)_2 + 8HCl$

entsprechen.

Die Ausgangsmaterialien, Siliciumtetrachlorid und Siliciumchloroform wurden durch Ueberleiten von Chlor bezw. Chlorwasserstoff über Silicinm in der Wärme dargestellt.

Zunächst wurde amorphes nach Gattermann aus Sand und Magnesium hergestelltes Silicium verwendet, späterhin krystallisiertes (von dem Konsortium für Elektrochemie, Nürnberg) für dessen Ueberlassung ich Herrn Geheimrat Ladenburg meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Siliciumtetrachlorid wurde aus dem letzteren in fast quantitativer Ausbeute erhalten, indem ein sehr starker Chlorstrom angewandt und das Silicium an der Stelle, an welcher es zuerst mit dem Chlor in Berührung kam, bis zur Rotglut erhitzt wurde, während der Rest des Rohres kühler blieb. Dann ging die Einwirkung an dieser Stelle der grössten Erhitzung unter lebhaftem Aufglühen vor sich und die Reaktion konnte so durch langsames Vorrücken der heissesten Stelle allmählich durch das ganze Rohr hindurchgeführt werden.

Die Ausbeuten bei der Siliciumchloroformdarstellung waren sehr verschieden, besonders bei Anwendung des amorphen Siliciums. Bei Anwendung von krystallisiertem Silicium hatte das zunächst auch nicht immer in guter Ausbeute erhaltene Flüssigkeitsgemenge zumeist eine Zusammensetzung von 75—80 % Siliciumchlorid und 20—25 % Siliciumchloroform. Eine Rohrfüllung ergab auffallenderweise 98 % Siliciumchloroform und nur wenige höher siedende Tropfen. Der Chlorwasserstoffstrom war dabei ausnahmsweise langsam,

doch gab eine Wiederholung unter denselben Bedingungen nur die normale Ausbeute.

Von wesentlicher Bedeutung ist besonders beim Chloroform sorgfältigste Trocknung der reagierenden Substanzen und sorgfältigste Kühlung des Reaktionsproduktes. Zu dem letzteren Zwecke wurde das Tetrachlorid in ein 25 cm hohes, in einer Mischung von Eis und Kochsalz stehendes U-Rohr geleitet, das an seinem untersten Teile durch ein angeschmolzenes Glasrohr mit dem Sammelgefäss verbunden war.

Bei der Siliciumchloroformdarstellung wurde zwischen Ofen und U-Rohr noch ein Schlangenkühler mit derselben Kältemischung eingeschoben.

A. Einwirkung von Siliciumchloroform auf Alkohole.

Friedel und Ladenburg[1]) haben aus Siliciumchloroform und Aethylalkohol den Aethylester der dreibasischen Siliciumameisensäure, das Siliciumtrioxaethylhydrür erhalten. In analoger Weise wurden jetzt die Ester des Propyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohols dargestellt.

Die Alkohole, die aus der chem. Fabrik von Kahlbaum bezogen waren, wurden mehrere Stunden am Rückflusskühler über Kalk erhitzt, dann über Kalk destilliert und sofort verarbeitet, um eine Beeinträchtigung der Reaktion durch angezogenes Wasser zu verhindern.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung

$$SiHCl_3 + 3\,ROH = SiH(OR)_3 + 3\,HCl,$$

und zwar fast quantitativ, bis auf einen geringen, unvermeidlichen Verlust von Siliciumchloroform, welches von dem entweichenden Chlorwasserstoff mitgerissen wird.

Sie wurde in einem Fraktionierkolben vorgenommen, dessen aufwärts gerichtetes Kondensationsrohr mit einem Chlorcalciumrohr versehen war. Der Alkohol wurde durch einen ebenfalls durch ein Chlorcalciumrohr verschlossenen Tropftrichter langsam zugesetzt. Die Reaktion verlief sehr ruhig, der Gleichung entsprechend unter Entwickelung eines

[1]) A. 143,124.

starken Chlorwasserstromes. Eine Kühlung war unnötig. Nach dem Aufhören der Chlorwasserstoffentwickelung wurden die Ester aus dem Kolben destilliert und durch Fraktionieren gereinigt.

Siliciumtrioxypropylhydrür, Orthosiliciumameisensäurepropylester.

$SiH(OC_3H_7)_3$.

(Mol.-Gew. = 206,6).

Das Siliciumtrioxypropylhydrür wurde auf die oben beschriebene Weise unter Anwendung der nach der Gleichung

$$SiHCl_3 + 3\ C_3H_7OH = SiH(OC_3H_7)_3 + 3\ HCl$$

berechneten Mengen — 14 g $SiHCl_3$ und 18 g C_3H_7OH — hergestellt. Die Ausbeute betrug 18 g = c. 90% an unreinem, 15 g = c. 75% an gereinigtem Ester.

Bei der Destillation des Rohproduktes entwich zunächst bei gelindem Erwärmen noch viel Chlorwasserstoff, bei 90—100° gingen geringe Mengen Propylalkohol, zwischen 100 und 170° wenige scharfriechende Tropfen über, die vermutlich aus Zwischenprodukten bestanden, und schliesslich der Ester bei 175—205°, hauptsächlich bei 188—195°. Der äusserst geringe Rückstand verkohlte bei weiterem Erhitzen. Der durch dreimaliges Fraktionieren gewonnene reine Ester hatte den Siedepunkt 191—192°. Er bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem nicht unangenehmem Geruch und süsslichem Geschmack. Das spez. Gew. wurde bei 19,5° bez. auf Wasser von 4° im Pyknometer zu 0,885 gefunden.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,1945 g Substanz gaben:
0,1955 g H_2O
0,3752 g CO_2;

II. 0,1398 g Substanz gaben:
0,1352 g H_2O
0,2708 g CO_2

III. 0,3884 g Substanz gaben:
0,11 g SiO_2

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
$C^0/_0 = 52{,}42$	52,61	52,82	—
$H^0/_0 = 10{,}7$	11,16	10,74	—
$Si^0/_0 = 13{,}6$	—	—	13,52

An der Luft zersetzt sich das Siliciumtrioxypropylhydrür langsam, schneller mit Wasser, besonders beim Erwärmen, in Kalilauge sofort unter Wasserstoffentwickelung und Abscheidung von Kieselsäurehäutchen, in konzentrierter Schwefelsäure unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure.

Es löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Der Körper ist leicht entzündlich und brennt mit nicht leuchtender Flamme unter Abscheidung eines feinen weissen Kieselsäurebeschlages.

Siliciumtrioxylbutylhydrür, Orthosiliciumameisensäurebutylester.

$SiH(O\,C_4H_9)_3$.
Mol.-Gew. 248,6).

Die Einwirkung von Siliciumchloroform auf Isobutylalkohol ging in derselben Weise von sich.

Der Alkohol wurde, wie oben beschrieben, getrocknet, allmählich zugesetzt, und das Reaktionsprodukt nach Beendigung der Reaktion destilliert.

Der Hauptteil ging zwischen 220° und 245° und bei wiederholter Destillation bei 240—242° über, als Flüssigkeit von ganz denselben Eigenschaften wie der Propylester.

Die Analyse ergab:

0,1330 g Substanz lieferte:
0,2825 g CO_2
0,1400 g H_2O

Berechnet für: $SiH(C_4H_9)_3$	Gefunden:
$C^0/_0 = 58{,}06$	57,92
$H^0/_0 = 11{,}3$	11,6

Siliciumtrioxyisoamylhydrür, Orthosiliciumameisensäureisoamylester.

$SiH(OC_5H_{11})_3$
(Mol.-Gew. 290,7)

Auf Isoamylalkohol wirkte das Siliciumchloroform nicht so glatt ein, wie auf die beiden andern Alkohole, vielleicht weil der Alkohol nicht absolut wasserfrei war. Obwohl das Reaktionsgemisch mehrere Stunden erhitzt und schliesslich ein grosser Ueberschuss von Amylalkohol angewandt wurde, gelang es nicht, die stechend riechenden Zwischenprodukte (vielleicht $SiHCl_2(OC_5H_{11})$ und $SiHCl(OC_5H_{11})_2$) zu zerstören, sodass die Ausbeute bedeutend schlechter war, als bei den Alkoholen, zumal da der reine Ester durch sehr häufige fraktionierte Destillation des von 220°—310° übergehenden Anteils gewonnen werden musste. Nach achtmaliger Wiederholung ging die Hauptmenge bei 300°—305° als nicht rauchende ganz schwach süsslich riechende wasserhelle Flüssigkeit über. Die niedriger siedenden Fraktionen hatten einen scharfen stechenden Geruch. Die Analyse des bei 302° übergegangenen Produktes ergab:

0,2269 g Substanz
0,5152 g CO_2
0,2379 g H_2O

Berechnet: für $SiH(OC_5H_{11})_3$	Gefunden:
C% = 62,07	61,92
H% = 11,7	11,65

Das spec. Gew. wurde in Pyknometer bei 15° bezogen auf Wasser von 4° zu 0,895 gefunden.

Alle drei Ester zeigten die von Ladenburg an der oben erwähnten Stelle beschriebene Reaktion, dass sie mit Natrium erhitzt reinen Siliciumwasserstoff lieferten. Derselbe entzündete sich nicht von selbst, wohl aber beim Annähern z. B. einer heissen Messerspitze.

B. Einwirkung von Siliciumchloriden auf aliphatische Halogenverbindungen.

Nachdem von Polis[1]) durch Einwirkung von Natrium auf Siliciumtetrachlorid und Halogensubstitutionsprodukte der aromatischen Reihe das Siliciumtetraphenyl, -tetratolyl und ähnliche Körper dargestellt worden waren, lag es nahe, die Siliciumkohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe, die bisher aus Siliciumchlorid und Metallalkyl auf sehr unbequemem Wege erhalten wurden, auf analoge Weise zu gewinnen. Kipping und Lloyd erhielten so das bereits bekannte Siliciumtetraaethyl[2]).

Ich benutzte diese Methode um Siliciumtetraisoamyl und bei Anwendung von Siliciumchloroform Siliciumtriamylwasserstoff sowie Siliciumtriisobutylhydrür und deren Derivate darzustellen. Die Reaktion verläuft nach den Gleichungen:

$$SiCl_4 + 4\,RCl + 8\,Na = SiR_4 + 8\,NaCl.$$
$$SiHCl_3 + 3\,RCl + 6\,Na = SiR_3H + 6\,NaCl.$$

Siliciumtetraamyl.

$Si(C_5H_{11})_4$

(Mol.-Gew. = 312,7).

20 g Natrium, in möglichst dünne Scheiben geschnitten, wurden in einen mit reinem trockenen Aether gefüllten Rundkolben gebracht, 50 g Isoamylchlorid (Kahlbaum) zugesetzt und dann durch den Rückflusskühler allmählich 18 g Siliciumtetrachlorid zugegeben. Später wurde, besonders beim Arbeiten mit Siliciumchloroform, um Verluste zu vermeiden, umgekehrt verfahren, indem erst die Siliciumverbindung, dann erst durch den Rückflusskühler das Amylchlorid eingebracht wurde.

Es begann sofort eine stürmische Reaktion, sodass der Kolben zunächst stark mit Eis gekühlt werden musste. Beim Nachlassen der Reaktion wurde das Kühlwässer allmählich

[1]) Ber. 18, 1514; 19, 1017.

[2]) J. chem. Soc. 79, 449; C. 01. I. 999.

entfernt und zur Beendigung derselben der Kolben schliesslich auf dem Wasserbade mehrere Stunden erhitzt. Es hatte sich sehr viel blaues Kochsalz abgeschieden, doch war auch Natrium noch unverbraucht. Der Aether hatte eine gelbliche Färbung angenommen. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt abgesaugt und der Rückstand mit reinem trockenen Aether ausgewaschen. Filtrat und Waschaether wurde vereinigt und der Aether abdestilliert, wobei eine hochsiedende Flüssigkeit zurückblieb. Der Filterrückstand wurde zunächst mechanisch von den unverbrauchten Natriumstücken befreit, und dann in warmem Wasser gelöst, wobei sich einige Oeltropfen ausschieden, die beim Absaugen im Kochsalz zurückgeblieben waren. Sie wurden im Scheidetrichter von der Kochsalzlösung getrennt und mit der erwähnten hochsiedenden Flüssigkeit vereinigt der fraktionierten Destillation unterworfen.

Die Hauptmenge ging farblos unter normalem Druck zwischen 275° und 285° über, nach mehrmaligem Fraktionieren von 275°—279°. Nur geringe Mengen einer scharf riechenden Flüssigkeit gingen vorher über, noch weniger blieb im Kolben zurück.

Die leichte, farblose und geruchlose Flüssigkeit gab bei der Analyse auf Siliciumtetraamyl, $Si(C_5H_{11})_4$ stimmende Resultate.

(Sp. 275°)

0,1899 g Substanz gaben:

0,5343 g CO_2

0,2415 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
$C^0/_0 = 76,92$	76,73
$H^0/_0 = 14,10$	14,13

Das Siliciumtetraamyl schliesst sich in seinen Eigenschaften eng an die bekannten Siliciumkohlenwasserstoffe an, doch wurde der bei diesen erwähnte petroleumähnliche Geruch nicht wahrgenommen. Es war frisch destilliert völlig geruchlos, beim Stehen an der Luft nahm es allmählich, besonders leicht nach den ersten Fraktionierungen einen

schwach beissenden, dabei süsslichen Geruch an. Es mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnis und brennt an der Luft unter Abscheidung von Kieselsäure. Der noch höher siedende Anteil des Reaktionproduktes ging zum Teil zwischen 360°—370° über, roch stechend und scharf, konnte aber wegen seiner geringen Menge nicht weiter gereinigt werden. Dem Geruch und der Höhe des Siedepunktes nach scheint es identisch mit dem weiter unten beschriebenen Siliciumtriamyloxyd $Si(C_5H_{11})_3.O.(C_5H_{11})_3Si$ zu sein.

Siliciumtramylhydrür.

$SiH(C_5H_{11})_3$

(Mol.-Gew. = 242,6)

Die Darstellung des Siliciumtriamylwasserstoffs bietet ebenfalls keine Schwierigkeiten und verläuft ganz analog der des Tetraamyls.

Zu reinem über Natrium destilliertem Aether, der sich in einem Rundkolben befand, wurde die nach der Gleichung:

$$SiHCl_3 + 3\ C_5H_{11}Cl + 6\ Na = SiH(C_5H_{11})_3 + 6\ NaCl$$

berechnete Menge der Reaktionsprodukte mit einem geringen Ueberschuss von Amylchlorid gebracht und zwar in der Weise, dass zunächst das fein geschnittene Natrium, dann durch den Rückflusskühler das Amylchlorid mit etwas Essigester zugesetzt wurde. Zwar ist die Reaktion im Anfang sehr stürmisch nnd erfordert sehr gute Kühlung durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz, doch werden so, wenigstens unter der letzteren Voraussetzung, Verluste von Siliciumchloroform besser vermieden, als wenn das Siliciumchloroform zuletzt zugesetzt wird. Allmähliches Zusetzen von Amylchlorid ist schädlich, da anscheinend Zwischenverbindungen entstehen, oder Nebenreaktionen vor sich gehen, wenn nicht Amylchlorid im Ueberschuss vorhanden ist, ähnlich wie es Polis bei der Darstellnng von Siliciumtetraphenyl beschreibt. In dem Masse, wie die Reaktion nachliess, wurde die Kältemischung durch Eis, dieses dann durch kaltes Wasser ersetzt. Nachdem auch das entfernt war, wurde nach einiger

Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Nach sechsstündigem Erhitzen wurde die Reaktion unterbrochen und der Kolbeninhalt, der aus einer gelben ätherischen Lösung, blauem Chlornatrium und unverbrauchtem Natrium bestand, filtriert und der Rückstand mit heissem Aether gewaschen. [Filtrat A.]

Da der Rückstand noch eine grössere Menge von kleinen Natriumstückchen enthielt, wurde er in den Kolben zurückgebracht und unter Kühlung durch den Rückflusskühler Alkohol zugesetzt. Darauf wurde wiederum nach dem Erkalten abgesaugt. Der Rückstand wurde in Wasser gebracht, wobei sich noch einige Oeltropfen abschieden, die im Scheidetrichter von der wässerigen Chlornatriumlösung getrennt und mit dem Filtrat vereinigt wurden. Beim Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade hinterblieb eine braune Natriumalkoholat enthaltende Schmiere. Diese wurde zur Zerstörung des Alkoholates mit Wasser versetzt, wobei sich eine grössere Menge eines bräunlichen Oeles abschied, das im Scheidetrichter getrennt wurde. Das Gemenge von Alkohol, Natronlauge und Wasser wurde zur Entfernung des Alkoholes eingeengt und auf diese Weise noch eine ganz geringe Menge Oel erhalten. Auch diese wurde im Scheidetrichter getrennt und mit dem bräunlichen Oele gemeinsam destilliert.

Die aus dem Reaktionsgemisch zunächst abfiltrierte Lösung A wurde mit dem Waschaether zusammen fraktioniert Nach dem Abdampfen des Aethers gingen nur noch wenige Tropfen unter 200° über, die Hauptmenge destillierte farblos zwischen 243° und 253°, nur wenig einer bräunlichen Flüssigkeit blieb im Kölbchen zurück. Aus dem hochsiedenden Anteil wurde durch mehrfaches Fraktionieren der reine Siliciumtriamylwasserstoff als farblose und nur ganz schwach riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 245° gewonnen. Die niedriger siedenden Fraktionen hatten einen stechenden Geruch.

Die Analyse des bei 245° übergegangenen Körpers ergab:

0,2011 g Substanz:
0,5478 g CO_2
0,2570 g H_2O

Berechnet für: $SiH(C_5H_{11})_3$	Gefunden:
$C^0/_0 = 74,4$	74,3
$H^0/_0 = 14,05$	14,2

Das Siliciumtriamylhydrür wird von Alkohol und Aether gelöst, von Wasser und Kalilauge nicht angegriffen. Es brennt mit leuchtender Flamme unter Abscheidung von Kieselsäure.

Siliciumtriamyloxyd.

$Si_2(C_5H_{11})_6O$

(Mol.-Gew. = 499,3).

Das aus den Rückständen gewonnene bräunliche Oel wurde für sich destilliert. Die Hauptmenge ging als farblose, schwach fluorescierende Flüssigkeit von fast glycerinähnlicher Consistenz zwischen 360° und 370° über. Analogen Bildungen in der Aethyl- und Propylreihe gemäss ist in ihr das Oxyd

$$Si(C_5H_{11})_3 . O . Si(C_5H_{11})_3$$

anzunehmen, doch stimmte die Analyse nicht genau mit dieser Formel überein.

I. 0,2144 g Snbstanz:
0,5645 g CO_2
0,2547 g H_2O

II. 0,1682 g Substanz:
0,4423 g CO_2
0,1998 g H_2O.

Berechnet für: $Si_2(C_5H_{11})_6O$	Gefunden: I.	II.
$C^0/_0 = 72,3$	71,8	71,7
$H^0/_0 = 13,3$	13,2	13,2

Leider gelang es nicht, die Beimengung, die den Kohlenstoffgehalt um $^1/_2{}^0/_0$ erniedrigte, zu entfernen.

Triamylsiliciumbromid.

$SiBr(C_5H_{11})_3$

(Mol.-Gew. = 321,6).

Es gelang sehr leicht, aus dem Siliciumtriamylhydrür das Triamylsiliciumbromid darzustellen. Das Hydrür wurde in ein weithalsiges mit doppelt durchbohrtem Korken versehenes Kölbchen gebracht, auf das ein Schlangenkühler mit kaltem Wasser aufgesetzt war, während ein Tropftrichter etwas tiefer hineinragte. Durch den Tropftrichter wurde allmählich etwas mehr Brom zugesetzt, als die Gleichung

$$SiH(C_5H_{11})_3 + Br_2 = SiBr(C_5H_{11})_3 + HBr$$

verlangt. Das Brom wurde tropfenweise unter steter Kühlung des Kölbchens zugesetzt, da anfangs jeder Tropfen unter Entfärbung eine starke Bromwasserstoffentwickelung hervorrief. Später wurde die Reaktion träger, bis schliesslich auch beim Erwärmen auf dem Wasserbade die Rotfärbung nicht mehr verschwand, die Reaktion also beendet war. Zur Entfernung des wenigen überschüssigen Broms und des Bromwasserstoffes wurde jetzt ohne Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt und dann die gelbliche Flüssigkeit fraktioniert, wobei zunächst wiederum Ströme von Bromwasserstoff übergingen. Fast die ganze Flüssigkeitsmenge destillierte zwischen 275 und 285°, nach dem Fraktionieren bei 278—250°. Die Analyse gab auf die Formel $SiBr(C_5H_{11})_3$ stimmende Resultate.

I. 0,2013 g Substanz:
0,4131 g CO_2
0,1870 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C % = 55,97	56,1
H % = 10,3	10,3

II. 0,2501 g Substanz:
0,1458 g AgBr

Berechnet:	Gefunden:
Br % = 24,9	24,9

Das Siliciumtriamylbromid ist eine gelbliche, an der Luft stark rauchende, nach Bromwasserstoff riechende Flüssigkeit, die im Wasser untersinkt.

Triamylsilikol.

$SiOH(C_5H_{11})_3$

(Mol.-Gew. = 258,6).

Das Siliciumtriamylbromid wurde zur Darstellung des Triamylsilikols verwandt. Die zur Bromierung benutzte Anordnung wurde auch hierbei angewandt. Durch den Tropftrichter wurde eine ziemlich konzentrierte wässerige Ammoniaklösung zugesetzt.

Die Reaktion, die jedenfalls der Gleichung

$SiBr(C_5H_{11})_3 + NH_4OH = SiOH(C_5H_{11})_3 + NH_4Br$

entsprach, verlief ganz ruhig. Die Ammoniaklösung schwamm auf dem Bromid. An der Grenzfläche entstand eine Trübung, die beim Schütteln verschwand. Sie rührte vermutlich von gebildetem festen Ammoniumbromid her, das noch mit einer dünnen Oelschicht umgeben, erst allmählich vom Wasser gelöst wurde. In dem Masse, wie die Reaktion fortschritt, stiegen Oeltröpfchen an die Oberfläche der Ammoniaklösung, während sich die Bromidschicht verringerte. Unter häufigem Schütteln wurde schliesslich auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis am Boden des Gefässes keine Oelschicht mehr zu sehen war. Da nur ziemlich geringe Mengen von Bromid zur Verfügung gestanden hatten, wurde die auf der Ammoniaklösung schwimmende Silikolschicht vor der Trennung im Scheidetrichter, um die dabei entstehenden Verluste zu verringern, mit Aether versetzt, dann getrennt und nach dem Trocknen mit Pottasche und Abdampfen des Aethers fraktioniert. Bei 269—270° ging das Silikol schliesslich als wasserhelle Flüssigkeit von ganz eigentümlichem, sehr intensivem Geruch über.

Das Silikol ist leichter als Wasser. Die Analyse ergab aus:

0,1915 g Substanz:
0,4890 g CO_2
0,2290 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C^0/_0 = 69,77$	69,6
$H^0/_0 = 13,2$	13,3

Natrium löste sich in dem Silikol unter Wasserstoffentwickelung und Abscheidung einer weissen Masse, die nicht rein und trocken erhalten werden konnte, aber vermutlich als Natriumsilikolat $SiONa(C_5H_{11})_3$ anzusehen ist.

Siliciumtriisobutylhydrür.

$SiH(C_4H_9)_3$

(Mol.-Gew. = 200,6).

In ähnlicher Weise wie das Amylchlorid reagierte auch das Isobutylchlorid mit Natrium auf Siliciumchloroform in ätherischer Lösung nach der Gleichung:

$$SiCl_3H + 3\,C_4H_9Cl + 6\,Na = SiH(C_4H_9)_3 + 6\,NaCl.$$

18 g Siliciumchloroform wurden mit 21 g Natrium und ungefähr 250 ccm Aether in einen Kolben gebracht und durch den Rückflusskühler 40 g Isobutylchlorid mit einigen Tropfen Essigester zugesetzt. Die Reaktion war bedeutend schwächer wie beim Amylchlorid, ohne Essigester trat sie überhaupt nicht oder jedenfalls erst sehr langsam ein. Erst später wurde die Reaktion lebhafter, so dass einige Zeit lang mit kaltem Wasser gekühlt wurde.

Durch allmähliches Entfernen bezw. Erwärmen des Kühlwassers wurde die Reaktion in der Weise geregelt, dass der Aether in ununterbrochenem aber nicht zu starkem Sieden blieb. Schliesslich wurde noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Darauf wurde der Kolbeninhalt filtriert und der Rückstand mit Aether ausgewaschen. Beim Lösen des Rückstandes in Wasser schied sich nur eine so geringe Menge Oel aus, dass eine Trennung und Destillation desselben nicht ausgeführt wurde. Das Filtrat wurde fraktioniert. Nach dem Abdampfen des Aethers stieg das Thermometer rasch auf 200°. Von 203—208° ging fast alles über, von 208—350° nur wenige Tropfen, zuletzt unter Zersetzung. Nach zweimaligem Fraktionieren ging fast alles bei 204—206° über, alles eine farblose und völlig geruchlose Flüssigkeit von der Zusammensetzung

$SiH(C_4H_9)_3$,

wie die folgende Analyse ergab:

0,2014 g Substanz lieferte:
0,5299 g CO_2
0,2536 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
$C^0/_0 = 72,0$	71,8
$H^0/_0 = 14,0$	14,0

Die Eigenschaften entsprechen ganz denen des Triamylhydrürs.

Siliciumtriisobutylbromid.

$SiBr(C_4H_9)_3$
(Mol.-Gew. = 279,6).

In ganz analoger Weise wie bei der Amylverbindung wurde aus dem Triisobutylhydrür das Bromid

$SiBr(C_4H_9)_3$

dargestellt. Dem Hydrür wurde langsam unter Kühlung Brom zugesetzt, bis die Rotfärbung auch nach Schütteln und schliesslich auch bei schwachem Erwärmen nicht mehr verschwand. Das Reaktionsprodukt wurde fraktioniert und so eine gelbliche Flüssigkeit vom Sp. 245° erhalten, die nach Bromwasserstoff roch, an der Luft rauchte und schwerer war als Wasser, das in der Kälte keine Einwirkung auf sie ausübte. Die Analyse ergab, wie aus dem folgenden ersichtlich ist, auf das Bromid

$SiBr(C_4H_9)_3$

stimmende Zahlen.

0,2223 g Substanz ergaben:
0,4213 g CO_2
0,1982 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
$C^0/_0 = 51,6$	51,7
$H^0/_0 = 9,67$	9,91

Zwei Versuche, das Siliciumtetraisobutyl aus Siliciumchlorid darzustellen, lieferten keine Resultate.

Es wurde so verfahren wie vorher, aber trotz Anwendung verschiedener Mengenverhältnisse, entstand immer ein Ge-

menge, das sich durch Fraktionieren nicht trennen liess. Versuche, die Trennung auf anderem Wege ohne Verlust der Nebenprodukte zu erreichen, wurden nicht ausgeführt.

Siliciumchloroform und Chlorbenzol.

Die Einwirkung von Siliciumchloroform auf Chlorbenzol und Natrium ergab, wie schon Gattermann[1]) und Combes[2]) angeben, nur Siliciumtetraphenyl, statt des zu erwartenden Siliciumtriphenylmethans, wie mehrere Molekulargewichtsbestimmungen, beruhend auf der Siedepunktserniedrigung von Chloroform bewiesen.

Die gefundenen Werte (328, 340, 339) stimmten mit dem Molekulargewicht des Siliciumtetraphenyls (336,6) gut überein.

C. Glykole und Siliciumtetrachlorid.

Da bisher nur einwertige Alkohole mit Siliciumchlorid zur Reaktion gebracht worden waren, schien es interessant, das Verhalten der mehrwertigen Alkohole, zunächst der Glykole, zu untersuchen. Zu erwarten war auch hier analog dem Vorgang bei einwertigen Alkoholen, die Bildung von Kieselsäureestern von der Form:

$$Si(OROH)_4 \quad \text{oder} \quad R\cdot\overset{O}{\underset{O}{>}}Si\overset{O}{\underset{O}{<}}\cdot R.$$

(R = — $CH_2 . CH_2$ —, — $CH_2 . CH_2 . CH_2$ —, $CH_3 . \underset{|}{CH} . CH_2$—)

Diese Ester entstehen jedoch nicht, vielmehr bilden sich zunächst durch Ersatz einer Hydroxylgruppe durch Chlor die Chlorhydrine der Glykole unter Abscheidung einer weissen, voluminösen Masse, die zunächst für Kieselsäure gehalten wurde. Es liegt hier einer der ziemlich seltenen Fälle vor, in denen das Siliciumchlorid auf organische Substanzen chlorierend wirkt. Diltheys Vermutung, dass Silicium-

[1]) Ber. 22. I. 194.
[2]) C. r. 122, 622. B. 29. R. 351.

chlorid nur auf stark basische Hydroxylgruppen in dieser Art reagieren könne[1]), hat sich also hierbei nicht bestätigt.

Das so gewonnene Chlorhydrin wirkt nun auf weiteres Siliciumchlorid als einwertiger Alkohol ein; es entstehen die einfachgechlorten Alkylester der Kieselsäure von der Form:

$$Si(ORCl)_4.$$

Um diese Ester zu erhalten, kann man die Reaktion ununterbrochen bis zu Ende führen, doch entstehen dabei Nebenprodukte, die die Ausbeute beeinträchtigen.

Vor allem aber ist die Gewinnung aus der Reaktionsmasse sehr unbequem, da zur Vermeidung völliger Zersetzung im Vakuum destilliert werden muss. Es empfiehlt sich daher zunächst nur soviel Siliciumchlorid anzuwenden, dass hauptsächlich nur Chlorhydrin entsteht, dieses dann unter normalem Druck abzudestillieren, zu reinigen und dann erst weiter zu verarbeiten.

Die Ausbeuten im ersten Teil der Reaktion sind sehr gut, sodass sich dieselbe zur Darstellung der Glykolchlorhydrine eignen dürfte, da Siliciumchlorid sehr leicht zu beschaffen ist.

Als mögliche Reaktionsgleichungen kamen zunächst die folgenden als Grenzfälle in Betracht.

I. $SiCl_4 + 4\,R(OH)_2 = SiO_2 + 2\,H_2O + 4\,ROH.Cl$
$SiCl_4 + 2\,H_2O = SiO_2 + 4\,HCl$
$SiCl_4 + 4\,ROHCl = Si(ORCl)_4 + 4\,HCl$
$3SiCl_4 + 4\,ROHCl = Si(ORCl)_4 + 2\,SiH_2 + 8HCl$

II. $SiCl_4 + 4\,R(OH_2) = SiO_2.H_2O + H_2O + 4\,ROH.Cl$
$^1/_2\,SiCl_4 + H_2O = {}^1/_2\,SiO_2 + 2HCl$
$SiCl_4 + 4\,ROH.Cl = Si(ORCl)_4 + 4\,HCl$
$5SiCl_4 + R(OH)_2 = 2\,Si(ORCl)_4 + 2\,SiO_2.H_2O + SiO_2 + 12\,HCl$

III. $SiCl_4 + 4\,R(OH)_2 = Si(OH)_4 + 4\,ROH.Cl$
$SiCl_4 + 4ROH.Cl = Si(ORCl)_4 + 4\,HCl$
$2SiCl_4 + 4\,R(OH)_2 = Si(ORCl)_4 + Si(OH)_4 + 4\,HCl$

[1]) Ber. 36, 923.

Um zu erfahren, welche der drei Reaktionsgleichungen den tatsächlichen Vorgängen am nächsten kommt, wurde die gebildete Kieselsäureverbindung analysiert. Hierbei zeigte sich, dass die vorliegende weisse Masse keine Kieselsäure war, sondern eine Verbindung derselben mit Glykol, die auf 2 Mol. Kieselsäureanhydrid 1 Mol. Glykol enthielt und der vielleicht die Formel:

$$SiOOH.ORO.SiOOH.$$

zukommt.

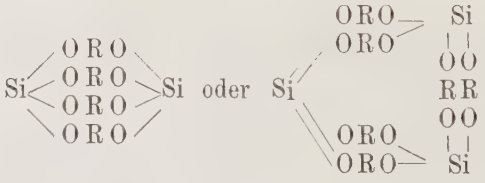
Die Reaktion verläuft infolgedessen vermutlich in folgender Weise.

1. $2SiCl_4 + 5\,R(OH)_2 = 4\,ROH.Cl + (SiO_2)_2, R(OH)_2 + 4\,HCl$

2. $SiCl_4 + 4\,ROH.Cl = Si(ORCl)_4 + 4\,HCl$

$3SiCl_4 + 5\,R(OH)_2 = Si(ORCl)_4 + (SiO_2)_2, R(OH)_2 + 8\,HCl$

Der erste Teil der Reaktion mit der Bildung von Glycolchlorhydrin bringt die zweiwertigen Alkohole in schroffen Gegensatz zu den einwertigen. Es ist jedoch möglich, die Reaktion in analoger Weise zu erklären, wenn man die Bildung von Zwischenprodukten annimmt, wie im folgenden versucht werden soll. Wenn nämlich der Reaktionsverlauf derselbe ist, wie bei den einwertigen Alkoholen, würden sich zunächst Ester von der Form



u. s. w. und Chlorwasserstoff bilden. Der entstehende Chlorwasserstoff wirkt auf weiteres Glycol unter Bildung von Glycolchlorhydrin und Wasser ein, durch welches dann wiederum der zunächst entstandene Ester teilweise verseift

wird, zumal er bei Annahme räumlich gerichteter Valenzen an sich schon äusserst unbeständig sein muss.

Der teilweise verseifte Ester von der Formel

$$(HO)_3Si.ORO.Si(OH)_3$$

gibt noch 2 Moleküle Wasser ab unter Bildung von Metakieselsäureester,

$$HOOSi.ORO.SiOOH.$$

Die Gleichung 1 würde also in folgende Teile zerfallen:

1. $2\,SiCl_4 + 4\,R(OH)_2 = Si(ORO)_4Si + 8\,HCl$
2. $4\,HCl + 4\,R(OH)_2 = 4\,ROH.Cl + 4\,H_2O$
3. $Si(ORO)_4Si + 6\,H_2O = (OH)_3Si.ORO.Si(OH)_3 + 3\,R(OH)_2$
4. $(OH)_3Si.ORO.Si(OH)_3 = HOOSi.ORO.SiOOH + 2\,H_2O$

$$2\,SiCl_4 + 5\,R(OH)_2 = HOOSi.ORO.SiOOH + 4\,ROH.Cl + 4\,HCl$$

Auf diese Weise lässt sich die Reaktion ganz analog der bei den einwertigen Alkoholen eintretenden erklären, doch muss selbstverständlich zugegeben werden, dass ein Beweis dafür, dass diese Formulierung den tatsächlichen Vorgängen nahekommt, nicht erbracht ist.

I. Siliciumtetramonochloraethylat.

$$Si(OC_2H_4Cl)_4$$

(Mol. Gew. = 346,3).

25 g gereinigtes und sorgfältig getrocknetes Glycol wurden in einem Kolben auf —10° gekühlt. Auf dem Kolben befand sich ein Rückflüsskühler, den allmählich 34 g $SiCl_4$ zugesetzt wurden. Kühlung ist in diesem Falle notwendig, da die Reaktion unter Wärmeentwickelung von selbst vor sich geht. Beim Einfallen jedes Tropfens schied sich sofort die erwähnte weisse kieselsäureähnliche Masse ab, die schliesslich fast den ganzen Kolben füllte. Nachdem das Siliciumchlorid unter häufigem Schütteln vollständig zugesetzt war, wurde der Kolben sich selbst überlassen und dann vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Dann wurde der

Kolbeninhalt an einem absteigenden Kühler destilliert. Es ging bei 125—132° eine angenehm riechende Flüssigkeit über, deren Siedepunkt bei nochmaliger Destillation bei 128° lag. Nach dem Siedepunkte, sowie nach dem charakteristischen Geruch schien die Flüssigkeit aus Aethylenchlorhydrin zu bestehen, was die Analyse bestätigte. Der feste Rückstand, der mit einer geringen Menge einer bräunlichen syrupösen Flüssigkeit im Kolben geblieben war, wurde zunächst nicht weiter untersucht.

Das so gewonnene Aethylenchlorhydrin wurde wiederum in einem Fraktionierkolben mit hochgestelltem Kondensationsrohr und auf den Hals aufgesetztem Liebig'schen Kühler allmählich ohne äussere Abkühlung mit Siliciumchlorid versetzt. Es wurde diesmal weniger als die berechnete Menge des Chlorids genommen, um die Bildung von Zwischenprodukten einzuschränken. Die Reaktion ging unter lebhafter Chlorwasserstoffentwickelung vor sich. Nachdem alles Siliciumchlorid zugesetzt war, wurde fünf Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, um die Reaktion zu Ende zu führen.

Der Kolbeninhalt wurde dann destilliert, wobei bei 126—130° etwas Aethylenchlorhydrin überging. Da bei weiterem Erhitzen einer Probe Zersetzung eintrat, wurde nur bis 160° in einem Oelbade erhitzt, wobei nichts mehr destillierte. Darauf wurde der Rest im luftverdünnten Raume unter 8 mm Druck erhitzt. Bis auf wenige Tropfen ging die gesamte Flüssigkeit bei 177—180° über. Das Destillat bildete eine wasserhelle nur ganz schwach ähnlich wie Aethylenchlorhydrin riechende Flüssigkeit. Dieselbe wurde noch zweimal im Vacuum rectificiert. Sp. $177—180°_{8\ mm}$

Die Analysen ergaben auf die Formel $Si(O\,C_2\,H_4\,Cl)_4$ stimmende Resultate:

I.

0,2040 g Substanz lieferten:
0,2070 g CO_2
0,0885 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C% = 27,9	27,7
H% = 4,65	4,82

II.

0,2633 g Substanz lieferten:
0,0449 g SiO_2

Berechnet:	Gefunden:
$Si\,^0/_0 = 8{,}1$	7,96.

II. Siliciumtetramonochlorpropylat.

$$Si(OC_3H_6Cl)_4$$
(Mol.-Gew. = 402,4).

Analog dem Aethylenglycol wirkt das Propylenglycol auf Siliciumchlorid ein nach der Gleichung

$$3\,SiCl_4 + 5\,C_3H_6(OH)_2 =$$
$$Si(OC_3H_6Cl)_4 + C_3H_6(OSiOOH)_2 + 8\,HCl.$$

Das Propylenglycol wurde mit soviel Siliciumchlorid versetzt, dass zunächst nur Propylenchlorhydrin entstand, nach der Gleichung

$$2\,SiCl_4 + 5\,C_3H_6(OH)_2 =$$
$$4\,C_3H_6OH.Cl + C_3H_6(OSiOOH)_2 + 4\,HCl.$$

Darauf wurde im Luftbade destilliert, wobei zwischen 125 und 135° fast die ganze Flüssigkeitsmenge überging, die sich durch Analyse, Siedepunkt und Geruch als Propylenchlorhydrin und zwar als 1-Chlor-2-Oxypropan erwies. Die weitere Reaktion

$$SiCl_4 + 4\,ROH.Cl = Si(ORCl)_4 + 4\,HCl$$

wurde sowohl mit dem auf diese Weise gewonnenen Propylenchlorhydrin, wie auch mit einem von Kahlbaum bezogenen, auf die bisher gebräuchliche Weise hergestellten Präparat vorgenommen. In der bereits mehrfach erwähnten Weise wurde der Reaktionsverlauf geregelt und schliesslich aus beiden Reaktionsprodukten durch Destillation unter vermindertem Druck im Sandbade eine bei 176° übergehende Flüssigkeit erhalten, deren Analyse die Formel

$$Si(OC_3H_6Cl)_4$$

bestätigte. Sp. 176° $_{4\,mm.}$

I.

0,1801 g Substanz ergaben:
0,2380 g CO_2
0,1004 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
$C^0/_0 = 36,0$	36,05
$H^0/_0 = 6,0$	6,19

II.

0,5919 g Substanz ergaben:
0,0891 g SiO_2

Berechnet:	Gefunden:
$Si^0/_0 = 6,96$	7,02.

III. Aethylenglycoldimetakieselsäure.

$C_2H_4(OH)_2, 2\,SiO_2 = C_2H_4(OSiOOH)_2$
(Mol.-Gew. = 182,8).

Bei der Untersuchung des weissen Körpers, der bei der Darstellung von Aethylenchlorhydrin hinterbleibt, ergab sich, dass er auf dem Platinblech erhitzt unter Hinterlassung von Kieselsäure verbrannte. Als eine grössere Probe im Platintiegel geglüht wurde, zeigten sich in der pulverisierten Masse kleine kraterähnliche Gebilde, veranlasst durch das Entweichen eines Dampfes, der sich an der glühenden Tiegelwand entzündete und mit hellleuchtender Flamme unter Mitreissen kleiner glühender Partikelchen verbrannte. Im Tiegel blieb eine zunächst bräunliche, zuletzt schwarze Masse, die sich auch durch starkes Erhitzen nicht weissbrennen liess. Der Geruch der Dämpfe glich vollkommen dem des unvollständig verbrennenden Glycols. Es war also anzunehmen, dass entweder die Kieselsäure bei ihrer Entstehung Glycolteilchen umschlossen oder aufgesaugt hatte, oder dass eine Verbindung von Silicium und Glycol vorlag, vielleicht nach Art der Kieselsäurehydrate, die sich unten an der heissesten Stelle des Tiegels in Kieselsäure und Glycol zersetzte und auf diese Weise die beschriebenen Erscheinungen

hervorrief. Die folgenden Untersuchungen machen das letztere sehr wahrscheinlich und zeigen, dass eine Substanz von konstanter Zusammensetzung vorliegt. Zur genaueren Untersuchung wurde die Reaktion in der Weise wiederholt, dass weniger Siliciumchlorid zugesetzt wurde, um die Anwesenheit sehr hochsiedender Flüssigkeiten zu vermeiden, sodass nur Aethylenchlorhydrin, aber kein Siliciumchloralkoholat entstand. Durch möglichst vollständiges Absaugen, Zerreiben der bröckeligen Masse und darauf folgendes oft wiederholtes Abpressen wurde dieselbe von der Flüssigkeit getrennt. Auswaschen mit Wasser führte zur Zersetzung.

Zur Analyse wurde ein Teil der Substanz im Platintiegel getrocknet und dann auf einer Asbestplatte über einem Teclubrenner zersetzt, ohne dass die Dämpfe sich entzündeten, da sonst Kieselsäureteilchen mitgerissen wurden. Da die Masse durch Kohle gefärbt war, wurde sie mit Soda und Salpeter geschmolzen, mit Salzsäure ausgelaugt, und in der bei Silicatanalyse üblichen Weise behandelt. Nach dem Glühen blieb rein weisse Kieselsäure zurück.

Gewicht der Substanz vor dem Trocknen . .		1,4282 g
„ „ „ 3 Std. auf 104° erhitzt.		1,2210 „
„ „ „ weitere 2 „ „ „ „		1,2099 „
„ „ „ „ 5 „ „ 116° „		1,1820 „
„ „ „ „ 3 „ „ „ „		1,1715 „
„ „ „ „ 3 „ „ „ „		1,1677 „
„ „ „ „ 3 „ „ „ „		1,1676 „
„ „ „ „ ½ „ über Teclu „		0,8694 „
„ „ „ „ ½ „ „ „ „		0,8343 „
„ „ „ nach dem Schmelzen, Glühen u.s.w.		0,7665 „
Gewicht der trockenen Substanz:	1,1676 gr.	
„ „ „ Kieselsäure:	0,7665 gr. = 65,64 %	
Berechnete Kieselsäure für: $C_2H_4(OH)_2 2SiO_2$	= 65,93 %.	

Auffallend konnte das langsame Trocknen der Substanz erscheinen. Jedenfalls ist dieses darauf zurückzuführen, dass trotz sehr sorgfältigen Abpressens noch etwas Glycol beigemengt war, das nur langsam verdunstete. Die erste Analyse, bei welcher die Substanz nur über Nacht 14 Stunden

bei 96° getrocknet worden war, hatte 63,5% SiO_2 ergeben. Ein Versuch, das noch beigemengte Glycol durch Wasser auszuwaschen, misslang, da der Körper durch Wasser zersetzt wurde, sodass schon nach blossem Auswaschen mit heissem Wasser der Rückstand 95% SiO_2 enthielt. Die Zersetzlichkeit durch Wasser wurde ebenfalls zur Analyse benützt. Die wie vorher sorgfältig getrocknete und staubfein zerriebene Substanz wurde in einem Becherglase $^1/_2$ Stunde mit Wasser gekocht, dann wurde filtriert, mit heissem Wasser gewaschen und das Filter verascht.

0,5995 g Substanz gaben:
0,3930 g SiO_2 = 65,55%.

Da die Zusammensetzung des weissen Körpers immerhin zufällig sein konnte, wurde der ganze Versuch wiederholt. Siliciumchlorid wurde zu Glycol gebracht und zwar in weniger als der berechneten Menge.

(Wenn $SiCl_4$ unverbraucht geblieben wäre, war Zersetzung desselben vor oder beim Pressen und Bildung von Kieselsäure zu befürchten.)

Der entstandene feste Körper wurde vorher gepresst und ein Teil im Platintiegel durch Erhitzen zersetzt. Gleichzeitig sollte die Temperatur der Zersetzung festgestellt werden.

Gewicht der Substanz			0,3255 g	
„ nach	5 Std.	Erh. auf 116°	0,3225 „	
„ „	+ 8 „	„ „ „	0,3091 „	
„ „	+16 „	„ „ „	0,3001 „	
„ „	+ 6 „	„ „ „	0,2968 „	
„ „	+16—24 „	„ „ „	0,2940 „	
				D.
„ nach	3 Std.	Erh. auf 270°	0,2800 g	0,0149 g
				(wenige braune Flecken.)
„ „	2 „	„ „ 400°	0,2570 g	0,0230 g
				(schwachbraun.)
„ „	2 „	„ „ 450°	0,2445 g	0,0125 g
				(braun.)

		D.
Gewicht nach 2 Std. Erh. auf	450° 0,2330 g	0,0115 g (braun.)
„ „ 2 „ „	„ 460° 0,2249 „	0,0090 g (braun.)
Geglüht; mit Soda u. Salp. geschm. u. s. w.		0,1946 „ 0,0294 g (aschefrei.)

0,2940 g Substanz gaben:
0,1946 g SiO_2

Berechnet für $(SiO_2)_2 . C_2H_4(OH)_2$:	Gefunden:
% Si = 65,93	66,19.

Aus der Beobachtung geht hervor, dass eine geringe Zersetzung des Körpers schon bei verhältnismässig niederer Temperatur beginnt und auch bei Temperaturen von 400 bis 500° nur langsam vor sich geht.

Dass das Glycol der Kieselsäure nicht mechanisch beigemengt war, wird zwar durch die äusserst langsame Gewichtsabnahme bei einer den Siedepunkt des Glycols weit übersteigenden Temperatur — auch beim Glühen bleibt noch kohlehaltige Substanz im Tiegel — sehr wahrscheinlich gemacht, aber als Beweis kann diese Erscheinung nicht betrachtet werden, da Flüssigkeiten ja oft mit grosser Hartnäckigkeit von festen Körpern festgehalten werden. Vor allem aber spricht dafür die konstante Zusammensetzung des Körpers, die der Formel

$$C_2H_4(OH)_2, 2\,SiO_2$$

entspricht. Letztere verlangt 65,9% SiO_2, gefunden wurden 65,64, 65,55, 66,19% und zwar bei zwei verschiedenen Versuchen und verschiedener Art der Analyse. Dazu kommt, dass vom Trimethylenglykol ein Körper mit analoger Zusammensetzung erhalten wurde, der weiter unten beschrieben werden wird.

Es lag nahe für einen Körper dieser Zusammensetzung die Strukturformel

$$HOOSi \cdot OC_2H_4O \cdot SiOOH$$

anzunehmen, ihn also gewissermassen als ein gemischtes Hydrat und Alkoholat des Kieselsäureanhydrids, oder was dasselbe ist, einen sauren Ester der Metakieselsäure H_2SiO_3

aufzufassen. Ein strikter Beweis für die Formel konnte nicht erbracht werden, doch spricht bei dem Mangel einer anderen plausiblen Formel für ihre Wahrscheinlichkeit die leichte Zersetzlichkeit des Körpers durch Wasser, die dann als Verseifung aufzufassen wäre und die Analogie zu der Glycoldischwefelsäure

$$HOSO_2 \cdot OC_2H_4O \cdot SO_2OH,$$

die ebenfalls durch Wasser sehr leicht verseift wird.

Auch bietet die Annahme dieser Formel, wie schon oben ausgeführt wurde, eine Erklärung für die auffällige Chlorhydrinbildung der zweiwertigen Alkohole, da sich in diesem Falle die Einwirkung von Siliciumchlorid auf die verschiedenwertigen Alkohole nur dadurch unterscheidet, dass sie hier nicht bei der normalen Esterbildung stehen bleibt, sondern Chlorhydrin und Metakieselsäureester als Endprodukte leicht erklärbarer sekundärer Reaktionen entstehen.

Die Aethylendimetakieselsäure ist ein weisses amorphes in den organischen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, das sich mit Wasser rasch zersetzt.

IV. Trimethylenglycoldimetakieselsäure.

$$SiOOH.OC_3H_6O.SiOOH$$

(Mol.-Gew. = 196,8).

Eine der Aethylenglycoldimetakieselsäure analoge Verbindung wurde aus Trimethylenglycol und Siliciumtetrachlorid erhalten.

Entsprechend der Gleichung

$$5\,C_3H_6(OH)_2 + 3SiCl_4 =$$
$$Si(OC_3H_6Cl)_4 + C_3H_6O_2(SiOOH)_2 + 8H.Cl$$

wurden 16 g Siliciumchlorid allmählich zu 10 g Trimethylenglycol gebracht. Die Reaktion war sehr energisch, sodass stark gekühlt werden musste. Von den Reaktionsprodukten wurde nur der weisse feste Körper untersucht, der sich in ganz derselben Weise, wie beim Aethylenglycol, ausgeschieden hatte. Derselbe wurde auf Filterpapier gebracht, stark aus-

gepresst und getrocknet. Die folgende, weiter unten erläuterte Tabelle gibt eine Uebersicht über die Analyse:

Substanz	lufttrocken.		0,3783 gr.	D/h[1])
„	4 Std.	110°	0,3505 „	0,00695 gr.
„ + 15	„	„	0,3310 „	0,00130 „
„ + 9	„	„	0,3279 „	0,00035 „
„ + 20	„	„	0,3204 „	0,00037 „
„ + 42,5	„	„	0,3068 „	0,00032 „
„ + 8	„	„	0,3045 „	0,00029 „
„ + 16	„	„	0,3025 „	0,00011 „
„ + 8	„	„	0,3007 „	0,00025 „
„ + 16	„	„	0,3003 „	0,00002 „
„ + 8	„	„	0,2995 „	0,00010 „
„ + 16	„	„	0,2975 „	0,00012 „
„ + 16	„	„	0,2956 „	0,00008 „
„ + 7,5	„	„	0,2944 „	0,00014 „
„ + 40	„	„	0,2905 „	0,00010 „
„ + 4	„	200°	0,2890 „	0,00042 „
„ + 5	„	„	0,2879 „	0,00020 „
„ + 5	„	„	0,2880 „	(—)0,00002 „
„ + 3	„	„	0,2879 „	0,00003 „
„ + $3^1/_4$	„	360°	0,2845 „	0,0010 „
„ + $5^1/_2$	„	300°	0,2839 „	0,0001 „
„ + 15	„	„	0,2820 „	0,00013 „
„ + 6	„	415°	0,2615 „	0,0036 „
„ + 3	„	> 500°	0,2305 „	0,0103 „
„ geglüht			0,1935 „	—— „
„ nach der Schmelz. mit Soda und Salp.			0,1876 „	—— „
„ konstant bei:			0,1786 „	—— „

Aus den voranstehenden Zahlen geht folgendes hervor. Auch nach dem Abpressen enthielt, wie das ja selbstverständlich ist, die feste Masse noch Teile der flüssigen Beimengungen. Erhitzen auf 110° war erfolglos. Die stünd-

[1]) D/h = stündliche Abnahme.

liche Abnahme ist nach sehr langsamen Erhitzen immer noch ziemlich konstant. Um auch die schwerer flüchtigen flüssigen Bestandteile zu entfernen, wurde die Temperatur auf 200° gesteigert. Hier trat nach neunstündigem Erhitzen Gewichtskonstanz ein. Es waren 0,2879 g reine, trockne Substanz vorhanden.

Bei einer Steigerung der Temperatur auf 360° zeigte die bis dahin völlig weisse Substanz kleine gelbe Flecken. Daraus, sowie aus der Gewichtsabnahme geht hervor, dass hier bereits die Zersetzung begonnen hat, die auch bei Temperaturen von 300°, wenn auch nur äusserst langsam, vor sich ging. Höheres Erhitzen führte zu starker Bräunung unter grossem Gewichtsverlust und Glühen auf dem Asbest gab eine durch Kohle schwarz gefärbte Masse, die von dieser Kohle durch Schmelzen mit Soda und Salpeter und Behandlung der Schmelze wie bei der Silikatanalyse befreit wurde. Es wurden 0,1786 g Kieselsäure gefunden, entsprechend einem Kieselsäuregehalt der Substanz von 62,05 %.

Die Formel $C_3H_6(OH)_2 \cdot 2SiO_2$, bezw. in Esterform $SiOOH \cdot OC_3H_6O \cdot SiOOH$ verlangt, 60,7 % SiO_2. Die Abweichung von 1,3 % ist wohl auf eine geringe Beimengung von SiO_2 und auf die bei der langen Dauer der Analyse unvermeidlichen Analysenfehler zurückzuführen. Bei einer Wiederholung der Analyse, wobei sofort stark erhitzt wurde, ergaben:

0,3311 g Substanz 0,2031 g SiO_2, gleich 61,37 % Si. also nur 0,67 % zuviel; sodass an der Uebereinstimmung der Substanz mit der Formel kaum ein Zweifel sein dürfte. Aus den beim Aethylendimetasilikat angeführten Gründen kann man dem neuen Körper die Formel

$$SiOOH \cdot OC_6H_4O \cdot SiOOH$$

zuschreiben, ihn also als sauren Glycolester der Metakieselsäure auffassen. Er bildet ein weisses, in den üblichen Lösungsmitteln nicht oder nicht ohne Zersetzung lösliches Pulver, das sich über 300° in Kieselsäureanhydrid und Trimethylenglycol oder dessen Spaltungsprodukte zersetzt. Mit Wasser zersetzt es sich rasch, besonders beim Erwärmen,

wie aus der Analyse der äusserlich nicht veränderten Substanz hervorgeht.

D. Siliciumchlorid und Benzoësäure.

Ein Versuch, ein intermediäres Anhydrid der Kieselsäure und Benzoësäure von der Formel

$$Si(OOC.C_6H_4)_4$$

darzustellen analog dem von Friedel und Ladenburg[1]) dargestellten Kieselsäureessigsäureanhydrid

$$Si(OOCCH_3)_4,$$

gelang nicht. Es bildete sich aus Siliciumchlorid und Benzoësäure bezw. Benzoësäureanhydrid immer nur Benzoylchlorid und Kieselsäure.

Berichtigungen.

Schliesslich mögen noch einige Irrtümer berichtigt werden, die bei der Durchsicht der hierhier gehörenden Litteratur gefunden wurden.

Diäthylsilikat $Si(OC_2H_5)_2O$ ist nicht wie in Beilsteins Handwörterbuch (I, 3) angegeben ist, von Friedel und Crafts dargestellt worden, sondern von Ebelmen beschrieben, von den genannten Forschern aber bei mehrfacher Wiederholung der Ebelmen'schen Versuche nicht erhalten worden. (A. 57,331; A. ch. [3] 16,144; A. ch. [4] 9,5).

Dass in den Arbeiten von Besson, die in den Comptes rendus veröffentlicht wurden, die alten Atomgewichte (O = 8, Si = 14) angewandt sind, hat mehrere Irrtümer hervorgerufen:

Die in Dammers Handbuch der anorganischen Chemie II, 1, S. 531 als Derivate des Siliciumäthylens aufgeführten Körper Si_2JCl_3, $Si_2J_2Cl_2$, Si_2J_3Cl (auch C. 91, II, 246) existieren nicht, sondern sind, wie aus den Analysen (C. r.

[1]) B. 145, 177.

112, 1314) hervorgeht, mit $SiJCl_3$ u. s. w. identisch. Ferner entsteht aus Siliciumhexachlorür Si_2Cl_6 und Ammoniak nicht $Si_2Cl_6 \cdot 5NH_3$ (Ladenburgs Handwörterbuch X, 737) oder $Si_2Cl_3 \cdot 5NH_2$ (C. 90, I, 790; B. 23, R. 274) sondern $Si_2Cl_6 \cdot 10NH_3$, wie ebenfalls aus den Analysenangaben (C. r. 110, 516) hervorgeht. Die in Dammers Handbuch der anorg. Chemie (II, 1) für das Siliciumchlorsulfid angegebene Formel $Si_2Cl_2Si_2$ muss aus demselben Grunde in $SiSCl_2$ umgeändert werden. Der Körper ist identisch mit dem jüngst von Blix und Wirbelauer dargestellten Chlorosulfid (B. 36, 4220; C. 04, I, 248; vergl. Besson C. r. 113, 1040).

Lebenslauf.

Ich, Fritz, Gustav, Paul, Richard Taurke, evangelischer Konfession, wurde am 30. Juli 1880 zu Polsnitz, Kr. Waldenburg, als Sohn des Ingenieurs Paul Taurke und seiner Ehefrau Helene, geb. Becker geboren.

Ich besuchte das Kgl. König-Wilhelm-Gymnasium zu Breslau, das ich Ostern 1899 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich dem Studium der Naturwissenschaften, besonders der Chemie, an der hiesigen Universität zu widmen. Im Wintersemester 1900/01 besuchte ich die Universität Göttingen, um dann nach der Universität Breslau zurückzukehren.

Am 26. April 1902 bestand ich das Verbandsexamen, am 23. März 1905 das Examen rigorosum. Seit dem 15. August 1904 bin ich als Assistent am chemischen Institut der hiesigen Universität angestellt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, Cohn, Frech, Freudenthal, Herz, Hintze, Ladenburg, Löschmann, London, Meyer, Nernst, Neumann, Rhumbler, Riecke, Rosanes, Sachs, Scholtz, Stern, Streintz, Voltz, Wallach, Willrich.

Allen diesen Herren sage ich hiermit meinen verbindlichsten Dank.

Thesen.

1. Die Sicherheit der Molekulargewichtsbestimmungen flüssiger Körper beruht nicht sowohl auf der Exaktheit der einzelnen Methode, als auf den übereinstimmenden Resultaten mehrerer Methoden.
2. Geuthers Siliciumoxyd und Siliciumameisensäureanhydrid sind identisch.
3. Die Existenz der von Troost und Hautefeuille aufgestellten Reihe der Siliciumoxychloride ist unwahrscheinlich.